CHEMICAL LIBRARY
MAY 27 1924

1924. No. 5—8.

JOURNAL

für

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET VON OTTO LINNÉ ERDMANN
FORTGESETZT VON HERMANN KOLBE UND E. v. MEYER

HERAUSGEGEBEN VON

J. BREDT, TH. CURTIUS,
A. DARAPSKY, K. ELBS, O. FISCHER,
F. FOERSTER, B. RASSOW

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER
Prof. Dr. B. RASSOW, LEIPZIG.

NEUE FOLGE, BAND 107.

FÜNFTES BIS ACHTES HEFT.

LEIPZIG.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.
SALOMONSTRASSE 18b.

llungen auf das „Journal" werden von allen Buchhandlungen und von der agsbuchhandlung angenommen. Der Abonnementspreis beträgt pro Band für England sh 15-; Holland fl. 8.50; Schweiz Fr. 18.75; U.S.A. $ 3.40.

Inhalt.

A. E. Tschitschibabin: Kondensation von Aldehyden mit Ammoniak bei Gegenwart von Aluminiumoxyd . . . . . .
A. E. Tschitschibabin, P. A. Moschkin und L. S. Tjaschelowa: Kondensation von Acetaldehyd mit Ammoniak bei Gegenwart von Aluminiumoxyd . . . . . .
A. E. Tschitschibabin und M. P. Oparina: Die Untersuchung von Reaktionsprodukten, die beim Erwärmen des Paraldehyds mit dem Aldehydammoniak sich bilden . . . . . .
A. E. Tschitschibabin und M. P. Oparina: Kondensation des Propionaldehyds mit Ammoniak . . . . . .
A. E. Tschitschibabin und M. P. Oparina: Über die Synthese des Pyridins aus Aldehyden und Ammoniak . . . . . .
Friedrich Wolff: Vergiftungsversuche an Nickelkatalysatoren . . .
Otto Haehnel: Über die Löslichkeit des Calciumcarbonats in kohlensäurehaltigem Wasser unter hohen Drucken und die Eigenschaften solcher Lösungen . . . . . .

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

169. Theodor Curtius und Rudolf Gund: Überführung der n-Butan-α-β, β-tricarbonsäure in ihr Triazid und in Aminomethyläthylketon . . . . . .
A. Kötz und Th. Steche: Über die stufenweise Oxydation des Citronellols und Geraniols . . . . . .

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.

A. Benrath: Beiträge zur Kenntnis des Dibenzoylhydrazins und seiner Metallverbindungen. (Gemeinsam mit den Herren P. Giesler und O. Gärtner). . . . . .
A. Schleicher: Der Molekülkrystall. Röntgenspektroskopie und Konstitution . . . . . .
Erich Rosenhauer: Über Chinolinfarbstoffe. (I) . . . . . .

Wiederabdruck der im Journal für praktische Chemie veröffentlichten Abhandlungen ohne vorherige Genehmigung ist nicht gestattet.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Manuskripte sind zu senden an den
Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig, Salomonstr. 18b.

Kondensation von Aldehyden mit Ammoniak bei Gegenwart von Aluminiumoxyd.

Von

A. E. Tschitschibabin.

(Eingegangen am 9. August 1923.)

Die Anwendung von Metalloxyden als Kontaktsubstanzen bei den Dehydratationsreaktionen ist in letzten Jahren zu einem der gewöhnlichsten Hilfsmittel der organischen Chemie geworden. Besonders hat die Anwendung des Aluminiumoxyds für solche Zwecke, die im Laboratorium von Prof. W. E. Tischtschenko von Stud. Grigorieff[1]) zum erstenmal durchgeführt wurde, infolge der Arbeiten von W. N. Ipatieff eine große Bedeutung gewonnen. In anderen Veröffentlichungen hat Ipatieff gezeigt[2]), daß das Aluminiumoxyd auch als Katalysator für Kondensationsreaktionen dienen kann.

Das oben Gesagte veranlaßte mich, zu versuchen, das Aluminiumoxyd und andere Oxyde der dreiwertigen und vierwertigen Metalle als Kontaktsubstanzen bei den Reaktionen der Aldehyde mit Ammoniak zu benutzen, die zur Bildung von Pyridinbasen führen.

Die ersten derartigen Versuche führte ich zusammen mit dem Studenten der Technischen Hochschule in Moskau P. S. Panjutin[3]) aus. Diese Untersuchungen zeigten, daß die Reaktionen, die zur Bildung von Pyridinbasen führen, beim Durchleiten von Aldehyddämpfen und Ammoniak über erhitztes Aluminiumoxyd leicht und rasch vor sich gehen, und daß diese Darstellungsweise von Pyridinbasen jedenfalls bedeutende praktische Vorteile vor den älteren Verfahren besitzt, insofern als sie die Verarbeitung größerer Mengen von

[1]) Journ. der russ. phys.-chem. Ges. **33**, 173 (1901).

[2]) Journ. der russ. phys.-chem. Ges. **43**, 1420 (1911).

[3]) Vorgetragen in der Sitzung der chemischen Abteilung der Gesellschaft von Naturforschungsfreunde in Moskau am 11. Dezember 1913.

Aldehyden in kurzer Zeit ermöglicht und wesentliche Nachteile des Arbeitens mit zugeschmolzenen Röhren beseitigt. Die Darstellung von Pyridinbasen aus Aldehyden und Ammoniak verwandelt sich dabei in eine einfache Operation und die Basen werden ein leicht zugängliches Material für Untersuchungszwecke und nötigenfalls für praktische Anwendungen.

Jene vorläufigen Untersuchungen gestatteten uns, unter den Reaktionsprodukten qualitativ dieselben Pyridinbasen festzustellen, die früher erhalten worden waren. Bei den späteren ausführlichen Untersuchungen, die größtenteils unter der sehr wertvollen Mitarbeit von Frln. M. P. Oparina durchgeführt wurden, stellten wir die Reihe von Gesetzmäßigkeiten fest, die in der vorstehenden Abhandlung[1]) mitgeteilt wurden.

Die Reaktionen wurden auf folgende Weise ausgeführt. Ein mit gekörntem Aluminiumoxyd gefülltes Glasrohr wurde in einem mit Bohrlöchern für Thermometer versehenes eisernes Mantelrohr befestigt und in einem Verbrennungsofen erhitzt. Das gasförmige Ammoniak wurde aus einer Bombe mit verflüssigtem Ammoniak entnommen und durch einen mit Quecksilber gefüllten Blasenzähler in das Kontaktrohr eingeleitet. Den Aldehyd ließen wir aus einem Tropftrichter in einen kleinen Wurtzschen Kolben tropfen, der durch ein Wasser- oder Metallbad über die Siedetemperatur des Aldehyds erhitzt wurde. Das Ableitungsrohr des Wurtzschen Kolbens ragte durch den Korkpfropfen so weit in das Kontaktrohr hinein, daß die Aldehyddämpfe schon in einem stark erhitzten Raum eintreten. Das andere Ende des Rohrs wurde durch einen langen Kühler mit einer Vorlage verbunden; an diese schlossen sich Waschflaschen mit Wasser und dann mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure und schließlich wurden die gebildeten Gase zuweilen in einem Gasometer gesammelt.

Die Untersuchungen von Sabatier und Mailhe[2]) haben den großen Einfluß der physikalischen Eigenschaften der dehydratierenden Oxyde und besonders von Aluminiumoxyd erwiesen. Ein solcher Einfluß ist, wie bei den Kondensations-

[1]) Dies. Journ. [2] **107**, 122 (1924).

[2]) Bull. soc. chim. [4] **1**, 107, 341, 524, 773 (1907); Compt. rend. **146**, 1376 (1908); **147**, 16, 106 (1909); **148**, 1734 (1908); Ann. chim. phys. [8] **20**, 289 (1910).

reaktionen des Acetylens[1]), so, wenn auch nicht so stark, bei denen der Aldehyde bemerkbar. Als bester Katalysator erwies sich ein Aluminiumoxyd, das durch Fällung heißer Lösungen von Aluminiumsalzen mit Ammoniak, sorgfältiges Waschen mit Wasser, vorsichtiges Trocknen und Erhitzen auf 400—500° erhalten wird. Ein gutes Präparat stellt halbdurchsichtige harte Körner dar, die beim leichten Drücken nicht in Pulver zerfallen.

Solches Aluminiumoxyd verliert beim vorsichtigen Glühen nicht seine Aktivität; starkes Glühen wirkt, als Katalysator, nachteilig.

In den meisten Fällen geht die Kondensation bei Temperaturen von 200—350° glatt vor sich, aber in jedem einzelnen Falle ist es nötig, die optimale Temperatur für die Reaktion festzustellen.

Die Ausbeuten an Pyridinbasen sind unter günstigen Versuchsbedingungen nicht schlechter, zuweilen bedeutend besser, als beim Arbeiten in zugeschmolzenen Röhren.

---

[1]) Tschitschibabin, Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 47, 403 (1915).

Kondensation von Acetaldehyd mit Ammoniak bei Gegenwart von Aluminiumoxyd.

Von

A. E. Tschitschibabin, P. A. Moschkin und **L. S. Tjaschelowa.**

(Eingegangen am 9. August 1923.)

Die Kondensation des Acetaldehyds mit Ammoniak wurde von uns schon gleich nach der ausführlichen Untersuchung der Kondensationsprodukte von Acetylen mit Ammoniak in Angriff genommen, wobei bereits damals die Beobachtung der Bildung des Aldehydammoniaks aus Acetylen und Ammoniak den einen von uns veranlaßte, eine weitgehende Analogie zwischen dem Verhalten des Acetaldehyds und dem des Acetylens vorauszusetzen.[1])

Die Reaktion wurde unter den in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen Bedingungen ausgeführt, wobei ein 20 mm weites Glasrohr mit einer 120 cm langen Schicht von Aluminiumoxyd benutzt und 20—40 g Aldehyd in der Stunde durch das Rohr eingeleitet wurden. Die abziehenden Gase wurden mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure gewaschen, um Verluste an Pyridinbasen zu vermeiden. Schon bei 250° bildet das Reaktionsprodukt zwei Schichten, doch enthielt die wäßrige Schicht noch viel unveränderten Aldehydammoniak. Bei 300° nimmt dessen Menge wesentlich ab. Bei der Reaktion entsteht Wasserstoff. Oberhalb 425° vermindert sich die Menge des Kondensats beträchtlich und es entsteht ein mit rußender Flamme brennendes Gas; auch sinken mit der Temperatur die Ausbeuten an höher siedenden Produkten. Die meisten Kondensationsversuche wurden bei 300° ausgeführt.

Das erhaltene Produkt wurde auf folgende Weise verarbeitet. Nach dem Versetzen mit Äther wurde die wäßrige

[1]) Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 47, 710—718 (1915).

Schicht abgetrennt und noch mehrmals mit Äther extrahiert; ebenso die wäßrige Lösung aus den Waschflaschen.

Die wäßrige Lösung enthielt noch Aldehydammoniak, das sich beim Sättigen mit Ammoniak krystallinisch ausscheidet und in der üblichen Weise auf Aldehyd verarbeitet werden kann.

Das beim Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Kondensat wurde mit 15 prozent. Salzsäure durchgeschüttelt und die Säure mehrmals mit Äther extrahiert. Die ätherischen Lösungen wurden mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert.

Die salzsauren Lösungen wurden zur Abtrennung der sekundären Basen als Nitrosoverbindungen mit Natriumnitritlösung versetzt. Die Nitrosamine wurden in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Pottasche getrocknet und der Äther abdestilliert.

Aus 3957 g Acetaldehyd wurden 2274 g rohen Kondensats, d. h. etwa $57^1/_2$% des Aldehyds, erhalten. Die neutralen Produkte machten im Durchschnitt 20—25% des rohen Kondensats aus, die tertiären Basen etwa $42^1/_2$% des rohen Kondensats oder 60% der theoretischen Menge.

Genauer untersucht wurden bis jetzt nur die tertiären Basen. Nach 8maligem Fraktionieren eines Teiles der Basen mit einem 4-kugeligen Le Belschen Dephlegmator wurden folgende Fraktionen erhalten:

I.	100—124°	6 g	VI.	160—170°	8 g
II.	124—134°	39 g	VII.	170—180°	48 g
III.	134—139°	21,5 g	VIII.	180—190°	40 g
IV.	139—149°	54 g	IX.	190—200°	11 g
V.	149—160°	12 g	X.	Höher als 200° . .	9 g
				Im Ganzen	246,5 g

Die Trennung der in verschiedenen Fraktionen sich enthaltenden Basen wurde mittels der in unserem Laboratorium vielmals mit gutem Erfolg für die Trennung der Pyridinbasen angewendete Methode der fraktionierten Fällung mit Pikrinsäure durchgeführt.[1]) Die jetzt schon sehr beträchtliche Er-

[1]) Zum erstenmal wurde diese Methode mit gutem Erfolg von einem von uns für die Trennung der isomeren Benzylpyridine im Jahre 1900 angewendet.

fahrung mit zahlreichen Pyridinbasen überzeugte uns, daß — wenn man es nicht etwa mit sehr komplizierten Gemischen zu tun hat — diese Methode von den Fehlern frei ist, welche die völlig gerechtfertigte Bemerkung im Lehrb. d. org. Chemie von V. Meyer und P. Jacobson hervorrief: „Bei einem großen Teil der in der Literatur enthaltenen Angaben über Pyridinhomologe und deren Umwandlungsprodukte muß man damit rechnen, daß den Experimentatoren die Gewinnung einheitlichen Materials nicht geglückt war.“ [1]) Demgegenüber konnten wir in allen von uns untersuchten Fällen, wenn wir nur über genügende Mengen der Basen verfügten, durch Krystallisation von Pikraten völlig einheitliche Verbindungen abscheiden. Dabei ließen sich, wenn in einem Gemisch, wie so oft, gleichzeitig α- und γ-Isomeren vorhanden waren, die Eigenschaften der Pikrate so scharf unterscheiden, daß beim Krystallisieren dieser Gemische die Pikrate der beiden Isomeren gewöhnlich schon sehr leicht durch ihr Aussehen unterscheiden und nachweisen.

Ebenso wie beim Trennen der Pikrate der Pyridinbasen aus Acetylen und Ammoniak wurden die Basen gewöhnlich in alkoholischer Lösung mit Pikrinsäure in drei Fraktionen gefällt (erst 20—40 %, dann 30—40 %, schließlich der Rest). Zum Umkrystallisieren der Pikrate aus den niedrig siedenden Fraktionen wurde gewöhnlich Aceton angewendet; bei höheren (Kollidin-)Fraktionen erwies sich Essigester [2]) als bequemes Lösungsmittel.

Meistens gaben die ersten Fällungen Pikrate, die sich schon nach einmaligem Umkrystallisieren aus Aceton oder Essigester als reine Substanzen mit scharfem Schmelzpunkt erwiesen. Die zweite und die dritte Fällung ergaben gewöhnlich Gemische von Pikraten, die beim langsamen Erkalten der heißen Aceton- oder Essigesterlösungen sich abscheiden, von den schweren Krystallen des einen Isomeren (α-Picolin und Aldehydkollidin), die leichten Nadeln des zweiten Pikrats

---

[1]) V. Meyer u. P. Jacobson, Lehrb. der organ. Chemie, II. Bd., 3. Teil, S. 803.

[2]) Vgl. die Abhandlung von Tschitschibabin und Moschkin, „Über Kondensation von Acetylen und Ammoniak bei Gegenwart von Aluminiumoxyd“. Dies. Journ. [2] **107**, 109 (1924).

(γ-Picolin, β-Kollidin) abgeschlämmt werden konnten. Bei weiterem Umkrystallisieren gelang es dann, einen bedeutenden Teil der Pikrate in reinen Zustand überzuführen.

Die Resultate von den ersten Trennungen sind folgende:

I. Fraktion, 100—124° 6 g, Pikrinsäure 16 g (6 + 6 + 4 g).
Ausgeschieden: 9 g des α-Picolinpikrats vom Schmp. 164°.
1 g des γ-Picolinpikrats vom Schmp. 166°.

II. Fraktion, 124—134° 39 g, Pikrinsäure 96 g (65 + 20 + 11 g).
Ausgeschieden: 90 g α-Picolinpikrat.
18 g γ-Picolinpikrat.

III. Fraktion, 134—139° 21,5 g, Pikrinsäure 53,5 g (34 + 10,5 + 9 g).
Ausgeschieden: 24 g α Picolinpikrat.
22 g γ-Picolinpikrat.

IV. Fraktion, 139—149° 51 g, Pikrinsäure 125 g (80 + 25 + 20 g).
Ausgeschieden: 12 g α-Picolinpikrat.
96 g γ Picolinpikrat.

V. Fraktion, 149—160° 12 g, Pikrinsäure 36 g (15 + 11 + 10 g).
Ausgeschieden: 20 g γ Picolinpikrat.

VI. Fraktion, 160—170° 8 g, Pikrinsäure 16 g (nur eine Fällung).
Ausgeschieden: 12 g Aldehydkollidinpikrat vom Schmp. 164°.

VII. Fraktion, 170—180° 24 g, Pikrinsäure 48 g (25 + 18 + 5 g).
Ausgeschieden: 46 g Aldehydkollidinpikrat vom Schmp. 164—165°.

VIIa. Fraktion, 170—180° 24 g, Pikrinsäure 48 g (25 + 18 + 5 g).
Ausgeschieden: 45 g Aldehydkollidinpikrat.
3 g β-Kollidinpikrat vom Schmp. 149°.

VIII. Fraktion, 180—190° 40 g, Pikrinsäure 80 g (40 + 20 + 20 g).
Ausgeschieden: 46 g Aldehydkollidinpikrat.
14 g β-Kollidinpikrat.

IX. Fraktion, 190—200° 11 g, Pikrinsäure 22 g (10 + 6 + 6 g).
Ausgeschieden: 1 g Aldehydkollidinpikrat.
12,5 g β-Kollidinpikrat.

Dementsprechend wurden bei der ersten fraktionierten Fällung aus 237,5 g der Basen als Pikrate erhalten:

α-Picolinpikrat	135 g,	entsprechend	40,3 g	der	Base
γ-Picolinpikrat	157 g,	„	43,9 g	„	„
Aldehydkollidinpikrat . .	150 g,	„	51,9 g	„	„
β-Kollidinpikat	29,5 g,	„	10,2 g	„	„
Summe	481,5 g,	„	146,3 g	„	„

d. h. in Form der reinen Pikrate konnten etwa 60% der Basen abgeschieden werden.

Aus den in den Mutterlaugen verbliebenen Pikraten wurden mit Ätznatron die freien Basen ausgeschieden, mit Wasser-

dampf übergetrieben, aus dem Destillat mit Pottasche ausgesalzen und mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen mit Bariumoxyd, Abdestillieren des Äthers und fünfmaligem Fraktionieren wurden folgende Fraktionen erhalten:

I.	bis 120°	6 g	V.	150—165°	6 g
II.	120—133°	8 g	VI.	165—180°	22 g
III.	133—140°	12 g	VII.	180—200°	9,5 g
IV.	140—150°	14 g		Summe	77,5 g

Fraktion I gab bei der fraktionierten Fällung mit Pikrinsäure ausschließlich das α-Picolinpikrat. Die Fraktionen II und III schieden Pikrate des α- und γ-Picolins aus.

Bei der Untersuchung der Mutterlaugen aus niedrig siedenden Fraktionen wurde die Aufmerksamkeit besonders darauf gerichtet, das Pikrat des Pyridins nachzuweisen. Das letztere wurde aber nicht gefunden. Bei Krystallisationen von künstlichen Gemischen der Pikrate des Pyridins mit α- und γ-Picolin waren wir immer imstande, die Gegenwart des Pyridinpikrats zu erkennen, das zwar dem γ-Picolinpikrat etwas ähnelt, aber davon sich durch seine orange Farbe unterscheidet. Zudem befand sich das Pyridin beim Fraktionieren solcher Basengemische immer mit α-Picolin in niedrigeren Fraktionen. Wir sind daher überzeugt, daß sich kein Pyridin bei der Kondensation von Acetaldehyd mit Ammoniak bildet.

Fraktion IV, 140—150° 14 g, lieferte viel (25,5 g) reines γ-Picolinpikrat vom Schmp. 166—167°.

Fraktion V, 150–165° 6 g, schied ein wenig (4,5 g) γ-Picolinpikrat aus. Der Rest war ein schwer krystallisierbares Gemisch, aus dem durch Auslesen das Aldehydkollidinpikrat abgesondert werden konnte. Außerdem wurde eine kleine Menge eines Pikrats erhalten, das in orangen Nadeln krystallisierte.

Fraktion VI, 165—180° 22 g, gab 11 g Aldehydkollidinpikrat, 1 g β-Kollidinpikrat und eine kleine Menge von nadelförmigen Krystallen eines Pikrats mit niedrigem Schmelzpunkt. Diese Krystalle stellten nach vielmaligem Umkrystallisieren aus Essigester große, an der Luft braun-orange werdende Nadeln vor, die bei 164—165° schmolzen, aber sowohl mit Aldehydkollidinpikrat, wie mit γ-Picolinpikrat eine Depression des Schmelzpunktes gaben.

Fraktion VII, 180—200° 9,5 g, wurde fraktioniert mit Pikrinsäure gefällt (10 + 6 + 3 g). Die erste Fällung bestand aus 12 g eines krystallinischen Pulvers, das aus Essigester umkrystallisiert wurde. Nach dreimaligem Umkrystallisieren gelang es, 4,5 g β-Kollidinpikrat zu erhalten. Die zweite Fällung lieferte nur 0,5 g gelbe Nadeln, die bei 147° und nach dem Umkrystallisieren bei 163—164° schmolzen. Mit den Kollidinpikraten gemischt zeigten sie eine starke Depression des Schmelzpunktes. Die dritte Fällung gab eine kleine Menge von Nadeln, die am Licht dunkelorange wurden. Nach Umkrystallisieren wurden 0,3 g von Nadeln mit dem Schmp. 132—133° erhalten. Eine Mischprobe mit den aus Acetylen erhaltenen Krystallen des Kollidinpikrats unbekannter Struktur vom Schmp. 133° gab keine Schmelzpunktdepression. Deswegen kann man die Identität der beiden Pikrate annehmen. Demgegenüber zeigte sich mit dem Kollidinpikrat aus Acetylen vom Schmp. 143° eine starke Schmelzpunktdepression.

Die höher siedenden Fraktionen der Kondensationsprodukte von Acetaldehyd mit Ammoniak enthalten somit außer vier Hauptprodukten (α-Picolin, γ-Picolin, Aldehydkollidin und β-Kollidin) noch unbedeutende Mengen von wenigstens zwei Basen, wovon die eine, wie es scheint, mit dem Kollidin aus Acetylen (Siedep. 185,5—186,5°, Schmp. des Pikrats 133°) identisch ist. Die geringen Ausbeuten an diesen unbekannten Basen verhinderte leider ihre eingehendere Untersuchung.

Da Auerbach und Wyschnegradsky bei der Oxydation der Kollidinfraktionen aus Acetaldehydammoniak eine Methylpyridindicarbonsäure erhielten, so muß man in diesen Fraktionen die Gegenwart von Trimethylpyridinen voraussetzen, doch konnten die von uns in geringen Quantitäten erhaltenen Kollidine bis jetzt nicht mit irgend einem in der Literatur beschriebenen Kollidin identifiziert werden.[1])

Die Lösung der Frage nach der Struktur dieser Nebenprodukte müssen wir aufschieben, bis wir über bedeutende Mengen der Mutterlaugen der Pikrate aus den entsprechenden Kondensationsprodukten verfügen.

[1]) Vgl. Tschitschibabin u. Moschkin, dies. Journ. [2] **107**, 109 (1924) und Tschitschibabin u. Oparina, Über Produkte, die beim Erwärmen des Paraldehyds mit Aldehydammoniak sich bilden.

Die Untersuchung von Reaktionsprodukten, die beim Erwärmen des Paraldehyds mit dem Aldehydammoniak sich bilden.

Von

A. E. Tschitschibabin und **M. P. Oparina.**

(Eingegangen am 9. August 1923.)

Die Untersuchung der Kondensationsprodukte aus Ammoniak und Acetylen wie aus Acetaldehyd in Gegenwart eines Katalysators bewies die Identität der Produkte der beiden Reaktionen. Außerdem bewiesen unsere Untersuchungen, daß die Reaktionsprodukte von verschiedenen Aldehyden mit Ammoniak in Gegenwart von Katalysatoren und beim Erwärmen in zugeschmolzenen Röhren identisch und nur in quantitativer Beziehung verschieden sind.

Deswegen schien es uns erforderlich, die Produkte, die beim Erwärmen des Paraldehyds mit dem Aldehydammoniak in zugeschmolzenen Röhren sich bilden, einer erneuten Prüfung zu unterwerfen, d. h., die wichtigste Kondensationsreaktion des Aldehyds mit Ammoniak, die von verschiedenen Seiten für die Darstellung des Aldehydkollidins[1]), dieser gewöhnlichsten synthetischen Pyridinbase, durchgeführt wurde, aufs neue zu untersuchen.

Dürkopf und Schlaugk stellten die Struktur des Aldehydkollidins als eines α-Methyl-β_1-äthylpyridins fest und gaben auch das Schema der Reaktion für die Bildung des Aldehydkollidins aus zwei Molekeln Crotonaldehyd, wobei sie also voraussetzten, daß in erster Phase die Bildung des Crotonaldehyds stattfindet.[2])

---

[1]) Baeyer u. Ador, Ann. Chem. **155**, 294 (1870); Dürkopf, Ber. **20**, 4144 (1887); Ann. Chem. **247**, 4 (1888); Dürkopf u. Schlaugk, Ber. **21**, 296 (1888); vgl. auch Ber. **18**, 920, 3432 (1883); **20**, 1660 (1888). Vgl. Wyschnegradsky, Ber. **12**, 1506 (1879).

[2]) Tschitschibabin, dies. Journ. [2] **107**, 122 (1924), Gl. Ia.

Unter den Produkten dieser Reaktion wurden aber noch andere Pyridinbasen nachgewiesen, die als Nebenprodukte auftreten. Solche Angaben gibt es folgende:

Die Bildung des Picolins ist schon in älteren Arbeiten von Schiff[1]) und Vohl[2]) beschrieben; Dürkopf und Schlaugk[3]) bewiesen, daß es sich um ein α-Picolin handelt.

Ferner wird angegeben, daß sich unter den Reaktionsprodukten auch ein Lutidin befindet (Vohl, Baeyer und Ador). Wenn Vohl auch Siedepunkt (154—155°) und Dichte seines Lutidins mitteilt, so sind diese Angaben doch völlig unwahrscheinlich.

Schließlich hat Auerbach die Bildung eines zweiten Kollidins beschrieben[4]) (Baeyer hielt es für ein Polymeres des Aldehydkollidins und bezeichnete es als Parakollidin). Diesem zweiten Kollidin haben Wyschnegradsky[5]) und Auerbach[4]) die Struktur eines Trimethylpyridins zugeschrieben, da beim Oxydieren der Base aus den Mutterlaugen der Salze des Aldehydkollidins eine Säure vom Schmp. 158° erhalten wurde, sie als Methylpyridincarbonsäure charakterisierten. Für die Base gibt Auerbach als Siedep. 177° und für deren Pikrat den Schmp. 123° an.

Die Wiederholung der Reaktion unter den Bedingungen von Dürkopf und Schlaugk zeigte uns aber, daß auch hierbei alle die vier Hauptprodukte der Kondensation des Acetaldehyds oder des Acetylens mit Ammoniak bei Gegenwart von Katalysator entstehen, daß jedoch hier, wie beim Erwärmen der anderen Aldehyde mit Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren, d. h. bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen, sich die Menge der Pyridinhomologen, die Alkyle in γ-Stellungen enthalten (d. h. des γ-Picolins und des β-Kollidins), stark vermindert, so daß entsprechend den früheren Untersuchungen das Aldehydkollidin als Hauptprodukt erscheint, von Nebenprodukten in größeren Mengen nur das α-Picolin. Die Bildung

---

[1]) Ann. Chem., Suppl. 6, 22 (1868).
[2]) Jahresber. f. Chem. 1870, 807.
[3]) Ber. 21, 297 (1886).
[4]) Ber. 25, 3485 (1892); Knudsen, Ber. 28, 1759 (1895).
[5]) Ber. 12, 1506 (1879).

von γ-Picolin und β-Kollidin bei dieser Reaktion ist von uns zum erstenmal nachgewiesen.

Bezüglich der anderen von verschiedenen Verfassern erwähnten Nebenprodukte müssen wir hervorheben, daß in keinem Falle, weder bei den hier beschriebenen noch bei anderen in unserem Laboratorium ausgeführten Versuchen, die Gegenwart irgend eines Lutidins nachgewiesen werden konnte. Die Gesamtheit der Ergebnisse, die bei Untersuchung der Reaktion von Aldehyden mit Ammoniak von uns erhalten wurden, gestattet es uns, zu behaupten, daß aus reinem Acetaldehyd mit Ammoniak sich keine Base von der Zusammensetzung des Lutidins bildet.

Was aber die Frage der Bildung von Trimethylpyridinen betrifft, so geben auch unsere Versuche keine entschiedene Antwort. Obschon hier, wie unter anderen Reaktionsbedingungen, sich kleine Mengen von Kollidinen bilden, die verschieden vom Aldehydkollidin und β-Kollidin sind, so gelang es doch bis jetzt nicht, ihre Identität mit irgend einem Kollidin bestimmter Struktur festzustellen.

Experimenteller Teil.

Die Reaktion wurde so ausgeführt, wie Dürkopf und Schlaugk es beschrieben haben; es wurden also 3 Molekel Aldehyd und 1 Molekel Aldehydammoniak 4 Stunden in zugeschmolzenen Röhren auf 220° erwärmt. Im ganzen wurden 250 g Aldehydammoniak und 542 g Paraldehyd verarbeitet.

Das Reaktionsprodukt, ein dickes, stark nach Aldehydkollidin riechendes Öl, wurde mit 20 prozent. Salzsäure versetzt, die neutralen Produkte mit Äther ausgezogen und zweimal mit Dephlegmator fraktioniert. Es wurden folgende Fraktionen erhalten:

30— 65°	8 g
65— 85°	0,5 g
85—125°	60 g.

Die salzsaure Lösung der Basen wurde mit Ätznatron und Soda gesättigt und mit Wasserdampf destilliert. Dabei blieb

[1]) Ber. 21, 296 (1888); Ladenburg, Ann. Chem. 241, 41 (1888).

etwa die Hälfte der basischen Produkte im Kolben als ein dickes dunkles Harz zurück. Das Destillat wurde mit Soda gesättigt, mit Äther extrahiert und mit Pottasche getrocknet. Nach dem fünfmaligen Fraktionieren mit Dephlegmator wurden folgende Fraktionen erhalten:

I.	bis 100°	1 g	VI.	155—172° . . .	7,65 g
II.	100—120°	0,95 g	VII.	172—180° . . .	84,5 g
III.	120—134°	16,65 g	VIII.	180—200° . . .	9,2 g
IV.	134—145°	2,25 g	IX.	200—220° . . .	3,6 g
V.	145—155°	1,45 g		Summe	128,25 g

In dem Destillierkolben verblieb noch eine kleine Menge eines harzartigen Rückstandes.

Alle Fraktionen wurden in alkoholischer Lösung mit Pikrinsäure gefällt, und die ausgeschiedenen Produkte durch Krystallisation aus Aceton, sowie aus Essigester (vgl. die vorangehende Abhandlung) gereinigt.

Fraktion III, 120—134° 16,65 g, wurde auf einmal mit der theoretischen Menge Pikrinsäure gefällt. Das aus Aceton umkrystallisierte Pikrat erwies sich als ganz reines Pikrat des α-Picolins (dicke Prismen mit charakteristischem Pleochroismus, Schmp. 164°).

Fraktion II, 100—120° 0,95 g, gab ebenfalls das reine α-Picolinpikrat.

Fraktion IV, 134—145° 2,24 g, wurde der fraktionierten Fällung mit Pikrinsäure unterworfen.

Die erste Fällung gab beim Umkrystallisieren aus Aceton das reine α-Picolinpikrat vom Schmp. 164°. Die zweite Fällung lieferte ein Gemisch von Krystallen, das nach zwei Krystallisationen aus heißem Aceton Krystalle von zweierlei Art gab: 1. dicke Prismen und 2. feine Nadeln. Die Nadeln erwiesen sich nach dem Auslesen der Prismen und Umkrystallisieren als reines γ-Picolinpikrat (Schmelzpunkt der reinen und gemischten Probe 167°). Die dritte Fällung gab nach drei Krystallisationen ebenfalls ein Gemisch von α- und γ-Picolinpikrat; ebenso die Mutterlauge.

Fraktion V, 145—155° 1,44 g. Drei Fällungen gaben Gemische von α- und γ-Picolinpikraten. Die Mutterlauge schied Krystalle des Aldehydkollidinpikrats aus.

Fraktion VI, 155—172° 7,65 g. Die erste Fällung gab 6,1 g von Aldehydkollidinpikrat; die zweite 5,5 g desselben Pikrats; die dritte ein Gemisch von α- und γ-Picolinpikrat.

Fraktion VII, 172—180° 84,5 g Pikrinsäure (55 + 55 + 55 g). Alle drei Fällungen gaben das Aldehydkollidinpikrat. Auch aus den Mutterlaugen konnten nur Krystalle des Aldehydkollidinpikrats gewonnen werden.

Das reine Aldehydkollidinpikrat kann durch Umkrystallisieren aus heißem Essigester in schönen langen, glänzenden Prismen erhalten werden, die nicht so dick sind und eine hellere Farbe haben als das α-Picolinpikrat; auch sie besitzen Pleochroismus, doch nicht so starken, wie das α-Picolinpikrat.

Fraktion VIII, 180—200° 9,2 g.

Die erste Fällung gab 6,8 g des reinen Aldehydkollidinpikrats; die zweite 4,5 g weniger reinen Aldehydkollidinpikrats; die dritte ein Gemisch von Pikraten, das nach drei Krystallisationen aus Essigester durch Schlämmen in schwerere und leichtere Krystalle zerlegt werden konnte. Die schwereren Krystalle bildeten nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heißem Essigester die charakteristischen Krystalle des Aldehydkollidinpikrats. Aus dem leichteren Teil konnten wir nach Auslesen der Krystalle von Aldehydkollidinpikrat und Umkrystallisieren aus Essigester etwa 0,5 g der für das β-Kollidin charakteristischen nadelförmigen Krystalle des Pikrats vom Schmp. 145—148° erhalten. Eine Mischprobe mit reinem β-Kollidinpikrat schmolz bei 148—149°.

Aus den Mutterlaugen der drei ersten Fraktionen wurden die Basen ausgeschieden (2,2 g) und nochmals der fraktionierten Fällung mit Pikrinsäure unterworfen. Dabei gelang es aber nur, das α-Picolinpikrat in reinem Zustande auszuscheiden.

Die Basen aus den Mutterlaugen von V, VI und VII gaben nach der Destillation zwei Fraktionen: 1. bis 150° 1,9 g; 2. 150—176° 0,9 g, die mit Pikrinsäure einzeln fraktioniert gefällt wurden. Die niedrig siedende Fraktion gab Krystalle des α- und γ-Picolins, die höhere Krystalle des γ-Picolins und Aldehydkollidins. Bei diesen wie bei früheren Versuchen gaben die Krystallisationen der Pikrate keinen Hinweis auf die Gegenwart des von Vohl angegebenen Lutidins (Siedepunkt 154—155°.

Die Mutterlaugen aus Fraktionen VII und VIII schieden 18 g Basen aus. Nach drei Fraktionierungen mit Dephlegmator haben wir folgende Anteile erhalten: 1. 170—180° 12 g; 2. 180—190° 3 g; 3. 190—200° 1,25 g.

Fraktion 1 schied mit Pikrinsäure das reine Aldehydkollidinpikrat aus. Die Mutterlauge gab eine kleine Menge von gelben Krystallen vom Schmp. 139°. Bei langsamem Krystallisieren aus heißem Essigester schied sich dieses Pikrat in kleinen Prismen von demselben Schmelzpunkt aus. Dieses Pikrat ist identisch mit dem Pikrat vom Schmp. 139°, das bei der Kondensation von Acetaldehyd und Ammoniak mittels Aluminiumoxyd erhalten wurde (eine Mischprobe gab keine Depression, mit β-Kollidin- und γ-Picolinpikrat dagegen starke Depression des Schmelzpunktes).

Fraktion 2 gab ein wenig von Aldehydkollidinpikrat und von Pikrat vom Schmp. 139°.

Fraktion 3 gab außer dem Pikrat des Aldehydkollidins noch ein wenig des β-Kollidinpikrats.

Auerbach[1]) und Knudsen[2]) haben aus rohem Aldehydkollidin ein Trimethylpyridin vom Siedep. 177° isoliert, das ein Pikrat vom Schmp. 123° gibt. Auerbach schied es durch die Krystallisation von Quecksilberdoppelsalzen ab, wobei er ein Salz von der Zusammensetzung $2C_8H_{11}N.HCl.7HgCl_2$ und dem Schmp. 116° erhielt. Deswegen wurden aus Mutterlaugen der Pikrate der Fraktionen 170—180° und 180—190° die Basen zum drittenmal ausgeschieden und unter den von Auerbach beschriebenen Bedingungen mit Sublimatlösung gefällt. Doch entstand dabei nur eine schwer krystallisierende Masse. Auerbachs Quecksilberdoppelsalz konnten wir nicht bekommen.

Die aus den Quecksilberdoppelsalzen regenerierten Basen gaben bei neuer fraktionierter Fällung mit Pikrinsäure außer Aldehydkollidinpikrat nur eine kleine Menge des oben beschriebenen Pikrats vom Schmp. 139°.

Die Stickstoffbestimmung:

0,1150 g gaben 15,8 ccm N bei 14° und 751 mm.

Berechnet für $C_8H_{11}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$:		Gefunden:
N	16,0	15,9 %.

[1]) Ber. 25, 3485 (1892). [2]) Ber. 28, 1759 (1895).

Das zugehörige Chloroplatinat bildet Krystalle vom Schmelzpunkt 190°.

0,1557 g gaben 0,0310 g Pt.

Berechnet für $(C_8H_{11}N.HCl)_2.PtCl_4$:		Gefunden:
Pt	29,89	29,32 %.

Diese Analysenresultate entsprechen der Zusammensetzung von Kollidin, doch stimmten die Eigenschaften dieser Verbindung nicht mit denen irgend eines in der Literatur beschriebenen Kollidins überein.

Da die oben beschriebenen Salze sich nicht viel von den Salzen des α,β,γ-Trimethylpyridins unterscheiden, das von Guareschi[1]) dargestellt wurde, so haben wir dieses Kollidin nach Guareschi dargestellt. Das so erhaltene Pikrat schmolz bei 142—145° und gab aber bei der Mischprobe mit dem Pikrat vom Schmp. 139° eine starke Depression.

Das Pikrat der Guareschischen Base gab auch mit den von Tschitschibabin und Moschkin[2]) aus Acetylen und Ammoniak erhaltenen Pikraten vom Schmp. 143° und 135° Schmelzpunktsdepressionen.

Somit bleibt die Frage nach der Struktur der Kollidine, die als Nebenprodukte bei den Kondensationen von Ammoniak mit Acetaldehyd und Acetylen sich in kleinen Mengen bilden, noch völlig unbeantwortet. Es ist möglich, daß die Substanzen noch nicht völlig rein waren, was den Vergleich mit Eigenschaften von bekannten Kollidinen erschwert.

Aus der höchstsiedenden Fraktion IX, 200—220° 3,6 g, wurde bei fraktionierter Fällung mit Pikrinsäure eine kleine Menge des Pikrats vom Schmp. 167—168° abgeschieden, das zwar dem des Aldehydkollidins ähnelt, aber bei der Mischprobe mit dem letzteren eine starke Schmelzpunktdepression zeigt.

Aus allen Fraktionen der Basen wurden folgende Mengen von verschiedenen Pikraten in reinem Zustande ausgeschieden:

1.	Aldehydkollidinpikrat	212 g
2.	α-Picolinpikrat	34 g
3.	γ-Picolinpikrat	0,9 g
4.	β-Kollidinpikrat	0,5 g
5.	Pikrat vom Schmp. 139° . . .	1,3 g

[1]) Atti dei Acad. di Torino **34**, 32 (1899); Chem. Zentralbl. **1900**, I, 1161.
[2]) Dies. Journ [2] **107**, 109 (1924).

Kondensation des Propionaldehyds mit Ammoniak.

Von

A. E. Tschitschibabin und **M. P. Oparina.**

(Eingegangen am 9. August 1923.)

Die Kondensation des Propionaldehyds mit Ammoniak wurde zum erstenmal von Waage[1]) ausgeführt, und zwar durch Erwärmen des Propionaldehydammoniaks in Röhren bei 230°, wobei als Hauptprodukt von ihm ein Parvolin vom Siedep. 197 bis 199° und aus der Fraktion 150—180° ein Chloroplatinat erhalten wurde, das die Zusammensetzung des Chloroplatinats des Picolins hatte. Die Substanz von derselben Zusammensetzung hat auch Hoppe[2]) als Produkt der Erhitzung des Methyläthylacroleins mit Ammoniak in Röhren bei 200° während 40 Stunden erhalten. Außerdem schied Hoppe noch eine Base vom Siedep. 230—235° ab, deren Zusammensetzung nach Hoppe der Formel $C_{12}H_{19}N$ entspricht.

Ausführlicher wurden die entsprechenden Kondensationsprodukte von Dürkopf[3]) untersucht. Dürkopf führte die Kondensation durch Erwärmen des Propylaldehyds mit Propylaldehydammoniak in zugeschmolzenen Röhren während 6 Stunden bei 205—210° durch. Die gesamte Ausbeute von Basen betrug dabei etwa 40% der theoretischen Menge von Parvolin.

Nach der Abtrennung der sekundären Basen als Nitrosamine und nach 20maliger Fraktionierung wurden zwei Hauptfraktionen vom Siedep. 197—199° und 219—221° erhalten. Die beiden Fraktionen hatten die Zusammensetzung des Parvolins. Eine geringe Fraktion (170—180°) enthielt eine Base von der Zusammensetzung des Lutidins.

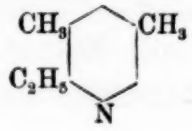
---

[1]) Monatsh. f. Chemie **3**, 693 (1882); **4**, 708 (1883).

[2]) Monatsh. f. Chemie **9**, 634 (1888).

[3]) Dürkopf, Schlaugk, Ber. **21**, 832 (1888); Dürkopf, Götsch, Ber. **23**, 685, 110, 1113 (1890).

Die Oxydation des Parvolins vom Siedep. 197—199°, welches Hauptprodukt ist, mit Chamäleon zeigte, daß sich dabei eine dreibasische Säure, und zwar α-Carbodinicotinsäure, bildet.[1]) Dadurch wurde für das Parvolin die Struktur des α-Äthyl-β,β_1-dimethylpyridins



bewiesen.

Die sekundären Basen enthielten die diesem Parvolin entsprechende Piperidinbase.

Durch Oxydation des Parvolins vom Siedep. 219—221° erhielt Dürkopf eine zweiwertige Säure, die er für identisch mit der α,γ-Dimethyldinicotinsäure[2]) hielt. Dementsprechend nahm Dürkopf für dieses Parvolin die Struktur des $\alpha,\beta,\beta_1,\gamma$-Tetramethylpyridins an. Später wurde aber das $\alpha,\beta,\beta_1,\gamma$-Tetramethylpyridin von Ahrens[3]) aus Steinkohlenteer ausgeschieden; die Eigenschaften dieser Base unterscheiden sich aber stark von den Eigenschaften des Parvolins vom Siedep. 219–221°. Einer von uns[4]) hat für dieses Parvolin die Struktur des γ-Äthyl-β,β_1-dimethylpyridins vorgeschlagen.

Von Nebenprodukten hat Dürkopf weder das von Waage und Hoppe angegebene Picolin, noch die Base $C_{12}H_{19}N$ von Hoppe, sondern nur eine Base von der Zusammensetzung des Lutidins erhalten. Dieses Lutidin erwies sich als identisch mit dem β,β-Dimethylpyridin, und entsprechend einer solchen Struktur gab es bei der Oxydation die zweibasische Dinicotinsäure (β,β_1-Pyridindicarbonsäure).

Kondensation des Propionaldehyds mit Ammoniak bei Gegenwart von Aluminiumoxyd.

Der Propionaldehyd wurde aus reinem Propylalkohol („Kahlbaum") nach Sabatier und Senderens durch Über-

[1]) Waage hielt das Oxydationsprodukt dieses Parvolins für Lutidinsäure, Hoppe für Isocinchomeronsäure.

[2]) Weber, Ann. Chem. 241, 20 (1887).

[3]) Ber. 28, 796 (1895).

[4]) Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 37, 1233 Anm. (1905).

leiten seiner Dämpfe über mit Wasserstoff aus Kupferoxyd reduziertes Kupferpulver dargestellt. Beim Fraktionieren des Produktes mittels Dephlegmator zeigten sich keine niedrig siedenden Fraktionen. Der Aldehyd wurde zwischen 48,5° und 50° aufgefangen.

In Reaktion wurden 440 g Aldehyd gebracht. Bei 250 bis 260° war die Kondensation noch unvollständig, wenn auch dabei schon viel gasförmiger Wasserstoff gebildet wurde. Meistens wurde die Kondensation bei 310—320° ausgeführt.

Das Kondensationsprodukt besteht aus zwei Schichten: einer ungefärbten wäßrigen Lösung und einem hellgelben Öl mit starkem Geruch von Pyridinbasen. Das rohe Produkt wurde mit Salzsäure gesättigt und die neutralen Produkte mit Äther extrahiert. Die salzsaure Lösung wurde mit einem Überschuß von Natriumnitrit versetzt. Dabei schied sich eine ziemlich beträchtliche ölförmige Schicht mit Nitrosamingeruch aus, die mit Äther extrahiert wurde.

Dann wurde die salzsaure Lösung mit Ätznatron übersättigt und die ausgeschiedenen tertiären Basen ebenfalls mit Äther extrahiert. Die ätherische Lösung wurde mit Pottasche getrennt und nach Abdampfen des Äthers der Rückstand mit Dephlegmator fraktioniert. Die gesamte Ausbeute an tertiären Basen (nach dem ersten Fraktionieren) betrug 97 g, die an Nitrosaminen 40 g und an neutralen Produkten 135 g. Die Ausbeute an Basen beträgt hier ebenso wie bei der Reaktion in zugeschmolzenen Röhren bei den älteren Forschern etwa 40% der Theorie.

Nach sechsmaligem Fraktionieren der tertiären Basen wurden folgende Portionen erhalten:

I.	150—180°	2,9 g	V.	210—220°	9 g
II.	180—190°	1,4 g	VI.	220—230°	11,2 g
III.	190—200°	30,2 g	VII.	höher siedende harzartige Substanzen .	15 g
IV.	200—210°	11,5 g			

Bei der Kondensation in zugeschmolzenen Röhren hat Waage viel Harz erhalten.

Zur Trennung der Basen wurde von uns die fraktionierte Fällung mit Pikrinsäure in Alkohol benutzt.

I. Fraktion, 150—180° 2,9 g, wurde mit 4 g Pikrinsäure in drei Portionen gefällt. Die zwei ersten Fällungen gaben

ein einheitliches Pikrat vom Schmp. 234° (4,6 g), die dritte ei Gemisch von Pikraten.

II. Fraktion, 180—190° 11,4 g. Bei den Fällungen mi Pikrinsäure schieden sich jedesmal Gemische von Pikraten au in denen dasselbe Pikrat wie bei Fraktion I vorherrscht Durch Umkrystallisieren aus heißem Aceton wurden 12 g Pikra vom Schmp. 234° erhalten.

III. Fraktion, 190—200° 30,2 g, wurde mit Pikrinsäur in drei Portionen gefällt. Die erste und die zweite Fällun lieferten ein Salz, das schon nach der ersten Krystallisatio aus heißem Aceton das reine Pikrat des Parvolins von Waage-Dürkopf (α-Äthyl-β,β_1-dimethylpyridin) in großen glänzenden hellgelben Blättchen vom Schmp. 156—157° bildete.

Die dritte Fällung gab ein Gemisch von Pikraten, au welchem durch heißen Alkohol ein in Alkohol schwer lösliche gelbes Pulver ausgeschieden werden konnte. Beim Umkrystalli sieren aus heißem Aceton schied es sich in glänzenden Nädel chen vom Schmp. 234° aus.

IV. Fraktion, 200—210° 15 g. Die erste Fällung gab da reine Pikrat des α-Äthyl-β,β_1-dimethylpyridins; die zweite ei Pikrat, daß bei langsamem Krystallisieren aus heißem Alkoh eine nicht einheitliche Krystallisation lieferte, woraus durch Auslesen blätterige Krystalle des Äthyl-β,β_1-dimethylpyridin pikrats und lange hellgelbe, matte Prismen vom Schmp. 15 bis 156° erhalten werden konnten. Wenn auch der Schmelz punkt dieses letzteren Pikrats fast derselbe war wie der Schmelz punkt des ersterhaltenen Parvolins, so zeigte doch die Misch probe eine starke Depression des Schmelzpunktes. Eine teil weise Trennung der beiden Pikrate gelang beim Krystallisieren aus heißem Essigester. Bei vorsichtiger Krystallisation kry stallisiert anfänglich das eine der beiden Pikrate, und man kann den Anfang der Krystallisation des zweiten Pikrats scharf beobachten. Durch schnelles Abgießen der Mutterlauge und Umkrystallisieren des ausgeschiedenen Pikrats kann man das zuerst anschießende Pikrat rein erhalten.

V. Fraktion, 210—220° 9 g. Die erste Fällung lieferte nach der ersten Krystallisation reine Prismen; aus der Mutter lauge schied sich aber ein Gemisch von Prismen und Blättchen aus; die zweite Fällung lieferte ein Gemisch, das durch den

gleichen Kunstgriff wie oben getrennt werden konnte; die dritte gab ein schwer krystallisierbares Gemisch.

VI. Fraktion, 220—230° 5,6 g (die Hälfte dieser Fraktion ging durch einen Unfall verloren). Die zwei ersten Fällungen gaben fast reine Krystallisationen des neuen Pikrats (Prismen vom Schmp. 155—156°; die dritte ein nicht krystallisierbares Gemisch.

Aus den Mutterlaugen der Pikrate wurden die freien Basen abgeschieden und nach häufigem Fraktionieren in die gleichen Fraktionen wie früher, im ganzen 29,4 g, von tertiären Basen zurückgewonnen. Die fraktionierte Fällung mit Pikrinsäure gab nochmals eine gewisse Menge der drei oben beschriebenen Pikrate; und zwar 23 g flache Prismen oder Blättchen vom Schmp. 156—157°, 4,5 g Prismen vom Schmp. 155—156° und 2 g Krystalle vom Schmp. 234°. Die Gegenwart irgend eines anderen Pikrats konnte nicht beobachtet werden.

Die Mutterlaugen von der zweiten Fällungsreihe gaben wiederum 10,6 g Basen mit denselben Siedetemperaturgrenzen zurück. Durch neue fraktionierte Fällung gelang es noch, 1 g Blättchen und 1,5 g Prismen abzuscheiden.

Im ganzen wurden an Pikraten erhalten:

1. Flache Prismen oder Blättchen vom Schmp. 156—157° 62 g
2. Prismen vom Schmp. 155—156° . . . . . 24,2 g
3. Nadeln vom Schmp. 234° . . . . . 20 g

Das erste Pikrat stellte, wie gesagt, das Pikrat des Parvolins von Waage-Dürkopf vor, was durch Vergleiche mit dem Präparat bestätigt wurde, das unter den Bedingungen von Dürkopf dargestellt war.

Das dritte Pikrat ist das Pikrat des β,β_1-Dimethylpyridins, das schon früher von Dürkopf abgetrennt und außerdem aus β,β-Dimethyldipicolinsäure dargestellt worden ist.[1])

0,1109 g gaben 15,3 ccm N bei 20° und 745,5 mm.

Berechnet für $C_7H_9N.C_6H_2(NO_2)_3OH$:		Gefunden:
N	16,74	16,92 %.

Das Pikrat des β,β_1-Dimethylpyridins zeichnet sich durch seine geringe Löslichkeit in Alkohol und kaltem Aceton aus.

[1]) Ber. **23**, 1113 (1890).

Beim langsamen Erkälten seiner Acetonlösungen scheidet es sich in glänzenden, hellgelben Nädelchen vom Schmp. 234° aus.

Eine kleine Menge der aus dem Pikrat ausgeschiedenen Base wurde in das Chloroplatinat umgewandelt. Dieses Platinat ist in heißem, mit Salzsäure angesäuerten Wasser leicht löslich. Beim Abkühlen seiner wäßrigen Lösungen krystallisiert es in dicken orangen Prismen, die kein Krystallwasser enthalten und bei 255—256° schmelzen.

0,0896 g gaben 0,0284 g Pt.

Berechnet für $(C_7H_9N.HCl)_2PtCl_4$:		Gefunden:
Pt	31,44	31,55 %.

Dieselben Eigenschaften gibt Dürkopf auch für das Chloroplatinat des β,β_1-Lutidins an, welches er aus β,β_1-Dimethyldipicolinsäure erhalten hat.

β,β_1-Dimethyl-γ-äthylpyridin.

Aus 21 g des Pikrats, das in Prismen vom Schmp. 155 bis 156° erhalten war, wurde die Base abgeschieden. Es wurden 7 g einer bei 219—220° (korr.) bei 748 mm siedenden Base erhalten. Für das zweite durch Fraktionieren des Kondensationsproduktes aus Propylaldehydammoniak erhaltene Parvolin gibt Dürkopf als Siedep. 216—217° (unkorr.) an.

Die Base ist in Wasser fast unlöslich, in Alkohol und Äther in allen Verhältnissen löslich; sie besitzt einen starken aromatischen Geruch, welcher sich von dem des β,β_1-Dimethyl-α-äthylpyridins scharf unterscheidet. Das spez. Gew. der Base $d\frac{0°}{4°} = 0{,}9672$; $d\frac{20°}{4°} = 0{,}9516$; $d\frac{26{,}7°}{4°} = 0{,}9464$. Brechungsindex bei 26,7° $n_D = 1{,}5064$ und Molekularrefraktion

$$M\frac{n^2+1}{(n^2+2)d} = 42{,}45.$$

Berechnet = 45,04 (Atomrefraktion —N= nach Eisenlohr = 3,776).

Das Chloraurat des zweiten Parvolins von Dürkopf und Götsch besteht aus feinen, citronengelben Nadeln vom Schmp. 138—140°. Das von uns aus der Base vom Siedep. 219—220° erhaltene Chloraurat bildete nach dem Umkrystalli-

sieren aus heißem Wasser ebenfalls feine citronengelbe Nadeln vom Schmp. 138°.

0,1320 g gaben 0,0548 g Au.

Berechnet für $C_9H_{11}N.HCl.AuCl_3$:		Gefunden:
Au	41,50	41,48 %.

Die Eigenschaften sowohl des Parvolins selbst, wie seines Chloraurats lassen keinen Zweifel zu, daß unsere Base mit dem Parvolin von Dürkopf und Götsch identisch ist.

Das Pikrat des zweiten Parvolins erhält man bei langsamem Krystallisieren aus heißem Essigester in Form mattgelber prismatischer Krystalle vom Schmp. 155—156°. Seine Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln ist ungefähr die gleiche wie die des Pikrats des β,β_1-Dimethyl-α-äthylpyridins.

Oxydation des Parvolins vom Siedep. 219—220°. Dürkopf erhielt durch Oxydation des zweiten Parvolins eine Säure von der Zusammensetzung $C_9H_9NO_4$, die er für identisch mit der aus Hantzsch' α,α_1,γ-Trimethyl-$\beta\,\beta$-dicarbonsäure von Weber[1]) erhaltenen α,γ-Dimethyl-β,β_1-dicarbonsäure hielt. Für diese Säure gibt Weber folgende Eigenschaften an: sie krystallisiert mit zwei Molekeln Wasser; wasserfrei schmilzt sie bei 254—255° unter Zersetzung; in heißem Wasser ist sie ziemlich leicht löslich. Die von Dürkopf erhaltene Säure enthielt kein Krystallwasser, was Dürkopf als eine von zufälligen Krystallisationsbedingungen abhängende Erscheinung ansah.

Von uns wurde die Oxydation ebenso ausgeführt, wie das schon für die Base aus Normalbutylaldehyd beschrieben wurde.[2])

Zu 3,2 g der Base vom Siedep. 219—220° wurden 25 g Chamäleon in 2 prozent. Lösung zugesetzt, und das Gemisch eine Nacht stehen gelassen. Dann wurde es während 15 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, wobei die Temperatur des Wasserbades nur langsam bis zum Sieden des Wassers gebracht wurde. Das unveränderte Chamäleon wurde durch

---

[1]) Ann. Chem. 241, 20 (1887).

[2]) Tschitschibabin, Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 37, 1251 (1905).

etwas Alkohol entfärbt, die Flüssigkeit von Mangandioxyd abfiltriert und mit siedendem Wasser nachgewaschen. Filtrat und Waschwasser wurden zur Trockne verdampft, und der Rückstand vielmal mit siedendem Alkohol extrahiert. Aus der alkoholischen Lösung wurde der Alkohol abdestilliert.

Der in Alkohol unlösliche Rückstand und der Rückstand nach Abdestillieren des Alkohols aus alkoholischem Extrakt wurden je für sich in wenig Wasser gelöst und mit heißer gesättigter Kupferacetatlösung versetzt. Aus beiden Lösungen schied sich ein blauer voluminöser Niederschlag aus, der beim Erkalten zum Teil wieder in Lösung ging. Säuert man die heiße Flüssigkeit mit Essigsäure an, so löst sich der Bodensatz zuerst auf, doch scheidet sich beim Kochen ein feines grünes Pulver, das saure Kupfersalz, aus.

Die filtrierten Niederschläge der Kupfersalze wurden je für sich in heißes Wasser eingerührt, und das Kupfer mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das Kupfersulfid wurde mehrmals mit Wasser ausgekocht, um die Säure völlig zu extrahieren. Die Filtrate wurden zur Trockne eingedampft und der Rückstand aus heißem Wasser umkrystallisiert. Aus beiden Niederschlägen wurde dieselbe Säure erhalten. Diese Säure ist ziemlich schwer in heißem, sehr schwer in kaltem Wasser löslich, gibt mit Eisenvitriol keine Färbung und krystallisiert in weißen ungefärbten Nädelchen, die bei 261° (korr.) unter Zersetzung schmelzen.

Die Mutterlaugen der Kupfersalze wurden mit Schwefelwasserstoff gefällt, das Filtrat durch Abdampfen eingeengt und dann mit Silbernitratlösung versetzt. Es schied sich ein geringer Niederschlag von Silbersalzen aus, die in heißem Wasser aufgerührt und mit Schwefelwasserstoff gefällt wurden. Das Filtrat hinterließ beim Verdunsten einen Rückstand, der, aus heißem Wasser mit Knochenkohle umkrystallisiert, dieselbe wasserfreie Säure vom Schmp. 261° gab, wie sie auch aus Kupfersalzen gewonnen worden war.

Im ganzen wurden so 1,8 g reine Säure erhalten. Andere stickstoffhaltige Säuren konnten wir nicht nachweisen.

Die dreiwertige Säure, die gemäß der von uns für die Base vom Siedep. 219—220° angenommenen Struktur eines β,β_1-Dimethyl-γ-äthylpyridins sich bilden müßte, wurde schon

von Weber[1]) dargestellt. Sie bildet krystallwasserhaltige Tafeln, die bei 115° unter Wasserverlust schmelzen. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 261°. Sie ist in heißem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich.

Also hat die von uns erhaltene Säure denselben Schmelzpunkt, wie die Säure von Weber. Doch zeigte die Analyse, daß unsere Säure nur das Produkt einer unvollständigen Oxydation des Parvolins ist, und daß sie die gleiche Zusammensetzung wie die von Dürkopf erhaltene Säure besitzt.

I. 0,1545 g gaben 0,3108 g CO_2 und 0,0681 g H_2O.
II. 0,1993 g „ 13,45 ccm N bei 25,6° und 743,5 mm.

	Berechnet für $C_9H_9NO_4$:	Gefunden: I.	II.
C	55,19	54,85	— %
H	4,65	4,92	— „
N	7,28	—	7,30 „ .

Wahrscheinlich ist unsere Säure mit der Dürkopfschen Säure identisch, wenn auch die von Dürkopf für seine Säure angegebene gelbe Farbe gegen ihre vollständige Reinheit spricht.

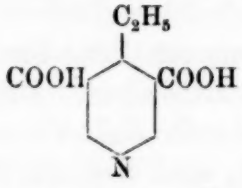
Um die Struktur unserer Säure aufzuklären, haben wir sie mit Calciumoxyd im Wasserstoffstrome der trockenen Destillation unterworfen. Aus 1,5 g Säure wurde dabei eine Base erhalten, welche mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung 1,8 g Pikrat ausschied. Das erst aus Aceton und dann aus heißem Wasser umkrystallisierte Pikrat bildet große flache, orange Nadeln vom Schmp. 167—168°, die sogar in heißem Wasser schwer löslich sind. Das von Tschitschibabin aus dem γ-Äthylpyridin (nach Ladenburg aus Pyridinjodäthylat dargestellt) erhaltene Pikrat hatte dieselben Eigenschaften und schmolz bei 169°. Eine Mischprobe schmolz ebenfalls bei 169°.

Außer dem Pikrat wurde von uns auch das Chloroplatinat der bei trockener Destillation der Säure erhaltenen Base mit dem des Chloroplatinats des γ-Äthylpyridins verglichen. In beiden Fällen wurde das Chloroplatinat in orangen Blättchen erhalten, die bei 208° schmolzen (Mischprobe).

Somit unterliegt es keinem Zweifel, daß die bei trockener Destillation der Säure vom Schmp. 261° erhaltene Base γ-Äthyl-

[1]) Ann. Chem. **241**, 16 (1887).

pyridin ist, und also die Säure selbst mit der α,γ-Dimethyl-β,β_1-pyridindicarbonsäure nicht identisch ist, sondern die Struktur der γ-Äthylpyridin-β,β_1-dicarbonsäure



besitzt, und daß fernerhin das zweite Parvolin, welches sich bei der Kondensation des Propionaldehyds mit Ammoniak bildet, kein Tetramethylpyridin ist, sondern die von Tschitschibabin angenommene Struktur eines β,β_1-Dimethyl-γ-äthylpyridins hat.

Über die Synthese des Pyridins aus Aldehyden und Ammoniak.

Von

A. E. Tschitschibabin und **M. P. Oparina.**

(Eingegangen am 9. August 1923.)

In der Literatur gibt es nur eine zuverlässige Angabe über die Bildung von Pyridin, bei der man seine Entstehung aus Aldehyden und Ammoniak voraussetzen kann. Und zwar hat Stöhr[1]) die Bildung von kleinen Mengen Pyridin bei der Einwirkung von Glycerin auf das Ammoniumphosphat nachgewiesen, d. h. bei der Reaktion, die als Hauptprodukt das β-Picolin liefert, das sich aus Acroleinammoniak bildet.

Zwei Bildungsreaktionen des Pyridins aus Aldehyden und Ammoniak sind möglich[2]), nämlich 1. aus einem Molekel Acrolein und einer Molekel Acetaldehyd und 2. aus einer Molekel Formaldehyd und zwei Molekeln Acetaldehyd. Die Synthese des Pyridins bei den Versuchen von Stöhr kann

---

[1]) Stöhr, dies. Journ. [2] 43, 153 (1891).

[2]) Vgl. die Abhandlung von Tschitschibabin, dies. Journ. [2] 107, 122 (1924).

durch eine von diesen zwei Reaktionen erklärt werden, da für das Acrolein die Möglichkeit der Spaltung unter Bildung von Acetaldehyd schon bewiesen[1]) wurde.

Die Synthese des Pyridins aus Aldehyden schien uns als ein interessanter Abschluß der von uns untersuchten zahlreichen Synthesen von Pyridinbasen aus Aldehyden und Ammoniak zu sein. Deswegen haben wir Versuche zu seiner Darstellung aus einem Gemisch des Acroleins mit Acetaldehyd, wie auch aus Acetaldehyd mit Diäthylformal durchgeführt. In beiden Fällen, und besonders im ersten, sind die Ausbeuten an Pyridin nicht eben groß; beide Male jedoch erscheint das Pyridin als Hauptprodukt unter den dabei entstehenden Pyridinbasen.

Es ist interessant, daß unter den Reaktionsprodukten von Acetaldehyd und Diäthylformal sich auch das β-Picolin befindet, was dadurch erklärt werden kann, daß sich intermediär Formaldehyd mit Acetaldehyd kondensiert[2]) nach der Gleichung:

$$CH_2O + CH_3—CHO = CH_2{=}CH—CHO + H_2O,$$

und das so entstehende Acrolein zum Teil mit Ammoniak β-Picolin bildet, zum Teil aber, gemäß der oben erwähnten Reaktion 1, unter Bildung von Pyridin reagiert. Bei dieser Erklärungsweise fällt die Reaktion 2 in ihrer zweiten Phase mit Reaktion 1 zusammen.

Experimenteller Teil.

I. Darstellung von Pyridin durch Kondensation von Acetaldehyd und Acrolein mit Ammoniak.

Die Reaktion wurde in üblicher Weise durch Überleiten von Ammoniak und Aldehyddämpfen über das sich in einem Rohr befindliche Aluminiumoxyd ausgeführt, wobei die Temperatur bei 370—380° gehalten wurde. Das Acrolein wurde frisch dargestellt und destilliert, wobei es bei 53—54° siedete. Der Acetaldehyd siedete bei 21—23°.

---

[1]) Lockemann, Liesche, dies. Journ. [2] 71, 474 (1905).

[2]) Die Bildung von Acrolein durch Kondensation des Formaldehyds mit Acetaldehyd wurde später durch die interessanten Versuche von A. W. Stepanow bewiesen. Mitteilung in der Sitzung der chemischen Abteilung der Gesellschaft von Freunden der Naturforschung zu Moskau.

Die Reaktion wurde mit einem gewissen Überschuß von Acrolein ausgeführt, es kamen auf 50 g Acetaldehyd 80 g Acrolein (Theorie 70 g Acrolein). Während der Kondensation wurde die Bildung einer großen Menge brennbarer Gase beobachtet. Das Kondensat bildete zwei Schichten: ein dunkles Öl und eine wäßrige Lösung.

Nach dem Ansäuern der Produkte mit Salzsäure wurden die neutralen Produkte abgetrennt und aus der salzsauren Lösung mit Äther extrahiert. Dann wurde zur letzteren die Lösung von Natriumnitrit zugesetzt, und die Lösung nochmals mit Äther ausgeschüttelt. Nachdem wurde die Lösung mit Ätznatron übersättigt; die Basen wurden in Äther aufgenommen und in ätherischer Lösung mit Pottasche und dann mit geschmolzenem Ätzkali getrocknet. Der Äther, der sehr langsam mit Dephlegmator abdestilliert wurde, hatte trotzdem immer einen starken Geruch nach Pyridinbasen.

Die dreimal mit Dephlegmator fraktionierten Basen wurden in zwei Portionen aufgefangen: 1. 100—125° 4,3 g, 2. 125 bis 150° 5 g.

Die Fraktion 100—125° wurde wie gewöhnlich mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung schrittweise gefällt, wobei die Pikrinsäure in drei Portionen von je 4,1 g zugesetzt wurde.

Die erste Fällung gab sofort das reine Pyridinpikrat. Aus Aceton umkrystallisiert schmolz es bei 167°. Auch eine Mischprobe mit Pyridinpikrat schmolz bei derselben Temperatur. Die zweite Fällung lieferte ebenfalls das reine Pyridinpikrat, und nur aus der dritten Fällung erhielt man ein schwer krystallisierendes Gemisch von Pikraten.

Die Fraktion 128—150° wurde ebenfalls mit drei Portionen von je 3,9 g Pikrinsäure gefällt.

Die erste Fällung ergab hellgelbe Nädelchen. Aus Aceton umkrystallisiert schmolzen sie bei 148°. Eine Mischprobe mit Pyridinpikrat zeigte eine starke Schmelzpunktdepression; im Gegenteil dazu lieferte eine Mischprobe mit β-Picolinpikrat keine Depression. Die zweite Fällung gab ein weniger reines β-Picolinpikrat, das erst nach zwei Krystallisationen aus Aceton bei 146—147° schmolz. Bei der dritten Fällung entstand ein Pikrat, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 167° schmolz und sich als das Pyridinpikrat erwies.

Der von Pyridinbasen abdestillierte Äther gab mit Pikrinsäure auch ein wenig Pyridinpikrat.

In Mutterlaugen der Pikrate konnte man bei langsamer Krystallisation die Gegenwart einer sehr kleinen Menge des charakteristischen α-Picolinpikrats nachweisen.

Im ganzen wurden 8,46 g reinen Pyridinpikrats und 3,6 g reinen β-Picolinpikrats erhalten.

II. Darstellung des Pyridins durch Kondensation des Acetaldehyds und Diäthylformals mit Ammoniak.

Für einen Versuch wurden 100 g Diäthylformal vom Siedepunkt 90—95° und 90 g des bei 21—23° siedenden Acetaldehyds genommen. Ammoniak wurde im Überschuß eingeleitet. Die Temperatur wurde bei 370° gehalten.

Das Kondensationsprodukt bildete in diesem Versuche nicht zwei Schichten, sondern stellte eine gleichartige Flüssigkeit dar, die dunkelgelbe Farbe hatte, schwach opalescierte und schwach nach Diäthylformal roch.

Das Kondensat wurde mit Salzsäure behandelt; die neutralen Produkte wurden mit Äther extrahiert, nachdem die Lösung zum Entfernen des Diäthylformals und des daraus gebildeten Alkohols zum Teil abdestilliert war. Dann wurden die Basen mit Ätznatron ausgeschieden, mit Äther extrahiert und in ätherischer Lösung mit Pottasche und mit geschmolzenem Ätzkali getrocknet.

Nach Abdestillieren des Äthers und dreimaligem Fraktionieren mit Dephlegmator wurden folgende Fraktionen erhalten:

100—125°	4,2 g	150—185°	10,1 g
125—135°	3,05 g	185—195°	2 g
135—150°	4,5 g	195—200°	2 g
		Summe	25,85 g

Fraktion 100—125 g wurde mit Pikrinsäure in drei Portionen zu je 4,2 g gefällt. Die ersten zwei Fällungen gaben nach Umkrystallisieren aus Aceton das reine Pyridinpikrat vom Schmp. 167° (reine und gemischte Probe). Die dritte Fällung gab nach mehreren Umkrystallisierungen das reine α-Picolinpikrat vom Schmp. 164°.

Fraktion 125—135°. Auch hier gaben zwei Fällungen das Pyridinpikrat, und die dritte Fällung wie auch die Mutterlauge das α-Picolinpikrat.

Fraktion 135—150°. Die ersten zwei Fällungen lieferten nach mehreren Krystallisationen das reine γ-Picolinpikrat in charakteristischen, hellgelben, großen Nadeln vom Schmp. 166 bis 167° (reine und gemischte Probe); die dritte Fällung ein Gemisch von Pikraten. Die Mutterlauge schied aber nach Einengen gelbe Nädelchen aus, welche nach mehreren Krystallisationen aus reinem β-Picolinpikrat bestanden (reine und gemischte Probe).

Fraktion 150—180°. Die ersten zwei Fällungen bildeten ein in Aceton schwer lösliches Pikrat. Nach dem Umkrystallisieren aus heißem Aceton wurden hellgelbe Nädelchen vom Schmp. 234° erhalten, d. h. das Pikrat des β,β-Dimethylpyridins (eine Mischprobe schmolz auch bei 234°). Die dritte Fällung ergab ein Gemisch von Krystallen, worin Aldehydcollidinpikrat nicht nachzuweisen war.

Fraktion 185—195°. Die erste Fällung lieferte β,β_1-Lutidinpikrat, die zweite und dritte Fällung schwer krystallisierbare Öle.

Im ganzen wurden in reinem Zustande erhalten:

Pyridinpikrat	8 g
α-Picolinpikrat	1,1 g
γ-Picolinpikrat	0,8 g
β-Picolinpikrat	0,3 g
β,β_1-Dimethylpyridinpikrat etwa	1 g.

Vergiftungsversuche an Nickelkatalysatoren.

Von

Friedrich Wolff.

(Eingegangen am 1. November 1923.)

Bei der Herstellung aktiven Nickels wurde beobachtet, daß technisches (eisenhaltiges) Nickelsulfat weniger wirksame Präparate ergab. Die hemmende Wirkung des bei der Darstellung des Katalysators aus dem voluminösen $Fe(OH)_3$ entstandenen Eisenoxyds kann darauf zurückgeführt werden, daß es sonst wirksame Stellen der Oberfläche des Nickels verhüllt. Bei der experimentellen Prüfung der Beziehung zwischen der Menge solcher Oberflächen verhüllender Stoffe [als Beispiele wurden $Fe(OH)_3$ und $Ni(OH)_2$ gewählt] und ihrer Wirkung ergaben sich abweichende Verhältnise von der sehr wahrscheinlichen Voraussetzung einer direkten Proportionalität zwischen Giftmenge und Größe der Wirkung. Hieraus wurde ein Schluß auf die Struktur der Katalysatorpräparate gezogen. Lösungen als Gifte mußten, falls dieser Schluß richtig war, wieder eine normale Vergiftungskurve ergeben. Das war auch der Fall. Es zeigte sich indessen noch eine sehr merkwürdige Erscheinung, die den Vorgang der Hemmung einer Hydrierungskatalyse durch $K_4[Fe(CN)_6]$ verdeutlicht.

Bei allen Versuchen wurde der Kelbersche Nickelkatalysator und als zu hydrierende Substanz zimtsaures Natrium in alkalischer wäßriger Lösung verwendet.

1. Der Katalysator. Da die Vorschrift zur Darstellung des Katalysators[1]) so kurz gehalten ist, daß eine Wiederholung der angegebenen Versuche nicht ohne weiteres möglich war, sei sie durch einige weitere Angaben Kelbers und eigene Beobachtungen vervollständigt.

Basisches Carbonat wird aus einer etwa 3 prozent. Nickelsulfatlösung mit Soda (etwa 20% Überschuß) kalt gefällt, der Niederschlag abgenutscht, mehrere Male wieder in kaltem destillierten Wasser auf-

[1]) Ber. **49**, 55 (1916).

geschlämmt, abgesaugt, ausgewaschen, bis das Filtrat mit $BaCl_2$ kein Trübung mehr gibt und im Vakuum einer Ölpumpe (Pfeiffer, Wetzlar getrocknet. Die trockene Masse ist sehr porös und zerfällt beim Berühren zu feinem Staub. Das Pulver wird durch feinste Seidengaze gesichtet und in einer besonders konstruierten Liebigschen Ente, die das Einfüllen der zu hydrierenden Lösung ohne Luftzutritt gestattet, mit elektrolytischem Wasserstoff 30 Minuten bei einer Temperatur von 300° reduziert. Die Wirksamkeit der einzelnen Präparate hängt in hohem Maße von der Apparatur ab, in der reduziert wird: größere Schichthöhen bewirken eine verhältnismäßig geringere Wirksamkeit, der Zusammenhang zwischen Menge des Katalysators und seiner Aktivität weicht bei größeren Mengen sehr stark von dem geforderten und bei geringen Schichtdicken erfüllten Gesetz der geraden Linie ab.

2. Messung der Giftwirkung. Die Größe der Giftwirkung und ebenso die Aktivität jedes beliebigen unvergifteten Präparats läßt sich nach E. B. Maxted[1]) mit Hilfe der allgemeinen Gleichung

$$v = a\,t + b\,t^2 + c\,t^3$$

ausdrücken. a, b, c sind Konstanten, die sich aus den Werten dreier nach den Zeiten t_1, t_2, t_3 absorbierten Volumina v_1, v_2, v_3 durch Auflösung der Gleichung bestimmen lassen. a ist für $t = 0$ die Anfangsgeschwindigkeit, b und c würden die durch die besonderen Umstände der Reaktion bedingten Änderungen dieser Geschwindigkeit sein. Die Anfangsgeschwindigkeit

$$\frac{dv}{dt} = a$$

ist die Menge Wasserstoff, die auch weiterhin absorbiert werden würde, wenn keine störenden Faktoren (b, c), wie Schwankungen der Schüttelgeschwindigkeit, Anhäufung der Reaktionsprodukte an der wirksamen Oberfläche vorhanden wären. Sie ist ein einfaches Mittel, die Aktivität eines teilweise vergifteten oder unvergifteten Katalysators zahlenmäßig auszudrücken.

3. Wirksamkeit und Oberfläche. Die Anwendung von Nickelcarbonat verschiedenen Volumens zur Darstellung des Katalysators ergibt, daß die Wirksamkeit in engem Zusammenhang steht mit der Ausbildung der Oberfläche. Käufliches Carbonat führt zu einem nur schwach wirkenden, basisches Carbonat von besonderer Herstellungsart, die eine große Oberfläche verursacht, zu dem am stärksten wirkenden Katalysator.

4. Vergiftung durch Oberflächen verhüllende Niederschläge [$Fe(OH)_3$ und $Ni(OH)_2$]. Wie unter 1. bemerkt wurde, ist unter geeigneten Bedingungen die Aktivität eine lineare Funktion der Menge des Katalysators. Es liegt daher die Annahme nahe, daß der Katalysator überall gleich beschaffen ist. Eine

[1]) Journ. Chem. Soc., London **119**, 1501.

bestimmte Menge des Oberflächen verhüllenden Giftes müßte also immer eine bestimmte Menge Katalysator unwirksam machen: die Kurve, die die Abnahme der Aktivität mit zunehmender Giftmenge zeigt, müßte daher eine gerade Linie sein.

Experimentelles. Zur Verwendung gelangten je 0,2 g Ni. 1 ccm $FeSO_4$-Lösung enthielten 0,0055 g Fe. Die Giftmengen wurden jedesmal zu 50 ccm einer $^1/_5$ n. alkalischen Zimtsäurelösung hinzugefügt, und das Gemisch erst in die Ente eingesaugt, wenn alles $Fe(OH)_2$ in $Fe(OH)_3$ übergegangen war. Durch einen Vorversuch wurde festgestellt, daß der Katalysator nicht imstande ist, die Ferriverbindung zu reduzieren.

	g Fe in $Fe(OH)_3$	a
1.	—	3,1
2.	—	2,9
3.	0,0011	2,6
4.	0,0011	2,1
5.	0,0055	1,5
6.	0,0055	1,7
7.	0,0088	1,3
8.	0,0088	1,3
9.	0,0165	0,24
10.	0,0223	—

Die Zahlen zeigen, daß am Anfang die Erniedrigung der Wirksamkeit größer ist. Es ist daher anzunehmen, daß nicht alle wirksamen Teile des Katalysators gleichmäßig beschaffen sind, vielmehr manche Stellen wirksamer und empfindlicher als andere. Dafür spricht auch der Umstand, daß zwischen den Werten für die Versuche 3 und 4 der Tabelle ein ziemlicher Unterschied besteht: bei Versuch 3 sind die wirksameren Stellen in geringerem Maße zerstört worden. Bei den folgenden Versuchspaaren 5,6 und 7,8 verringert sich der Abstand: bei größeren Giftmengen ist die Wahrscheinlichkeit, daß die aktiveren Stellen erhalten bleiben, geringer. Eine Versuchsreihe mit $Ni(OH)_2$ ergab ein ähnliches Bild, nur sind Unterschiede zwischen zwei gleichen Versuchen fast nicht vorhanden, was wahrscheinlich mit der ebenfalls experimentell festgestellten schwächeren Giftwirkung des weniger voluminösen Niederschlages $Ni(OH)_2$ zusammenhängt.

Armstrong und Hilditsch[1]) führen die allmähliche Abnahme der Wasserstoffaufnahme bei einer normalen Hydrierung

[1]) Proc. Roy. Soc. [A] 96, 127, 322 (1919).

auf die Gegenwart von „clogging poisons“ zurück, die schwer zu beseitigen seien, bei „völlig reinen“ Substanzen ändere sich die Geschwindigkeit nicht „wesentlich“. An Hand der vorhergehenden Versuche ist eine Deutung dieser allmählichen Abnahme möglich, die eine gewisse Wahrscheinlichkeit für sich beanspruchen darf. Unter der Voraussetzung, daß die Wirkungsweise des Katalysators in ihrem Wesen an allen Stellen die gleiche ist, muß man, um den eigentümlichen Verlauf der Vergiftung zu deuten, annehmen, daß die Stellen erhöhter Wirksamkeit durch poröse Körner hervorgerufen werden. Diese porösen Teile sind offenbar im Vergleich mit anderen gleichgroßen aber kompakten Teilen auch die Stellen größerer Empfindlichkeit gegen Fremdstoffe. Um ihre bedeutend erhöhte Aktivität unwirksam zu machen, ist dieselbe Menge umhüllende Substanz nötig — besonders bei sehr voluminösen Niederschlägen wie $Fe(OH)_3$ — wie für ein gleichgroßes kompaktes Metallkorn. Aber auch ohne die Gegenwart eines Fremdstoffes wird eine allmähliche Verringerung der Wirksamkeit eintreten, da sich das Reaktionsprodukt aus den engen Poren weniger gut beseitigen läßt, die Diffusion der reagierenden Stoffe dorthin erschwert und bei genügender Dicke vollkommen verhindert wird. Die „völlig reine“ Substanz Armstrongs mit gleichmäßiger Wirkung aber wird gegeben sein, wenn die Oberflächenbeschaffenheit des Katalysators möglichst gleichmäßig ist, was bei den Edelmetallen (Armstrong und Hilditsch arbeiteten mit Pd) durch die Herstellungsmethoden leichter zu erreichen ist als beim Nickel.

5. Vergiftung durch einen Oberflächen verhüllenden gelösten Stoff. Daß außer freien auch — wie nachstehende Versuche zeigen — komplexe Cyanionen[1]) und zwar in äußerst geringen Mengen hemmend wirken, beruht wohl nicht auf ihren chemischen Eigenschaften; wahrscheinlicher ist die Annahme, daß es sich um eine Adsorptionserscheinung handelt.

$K_4(FeCy_6)$ bleibt im Reaktionsgemisch als gelöster Stoff bestehen.

---

[1]) Die Gegenwart freier Cyanionen durch die mögliche photochemische Zersetzung des $K_4(FeCy_6)$ ist wohl ausgeschlossen. Sie tritt nur nach langer intensiver Belichtung ein und ist am Dunklerwerden der Lösung erkennbar.

Der Zustand des gelösten Stoffes berechtigte zu der Voraussetzung, daß er sich in die Eigentümlichkeiten des Katalysatorpräparats besser zu schicken vermag als die oberflächliche Vergiftungsart durch Niederschläge. Wie ein unbewaffnetes Auge nur die einzelnen gewebten Fäden eines Tischtuchs sieht, durch die Lupe dagegen die Fasern der einzelnen Fäden wieder als Fäden von gleicher Beschaffenheit erscheinen, so müßte der gelöste Stoff die für die Niederschläge unterschiedlichen Stellen des Katalysators als gleich erkennen: Die Beziehung zwischen Menge des Gifts und Aktivität müßte hier endlich eine Gerade werden. Es zeigte sich dagegen ein überraschendes Ergebnis.

Experimentelles. Zu einem einzigen Präparat (0,10 g Ni) wurden nacheinander bestimmte Mengen der Ferrocyankaliumlösung, die in 1 ccm 0,00001 g ($FeCy_6$) enthielt, hinzugefügt. Hydriert wurden $^1/_{100}$ g-Mol Zimtsäure (= 220 ccm H).

Tabelle 1.

Punkt	mg ($FeCy_6$)	a
1	—	2,17
2	0,05	0,92
*3	0,07	0,36
4	0,09	0,24
5	0,12	0,12
6	0,14	0,08

Tabelle 2.

Punkt	mg ($FeCy_6$)	a
1	—	1,80
2	0,005	1,60
3	0,020	1,20
4	0,040	0,60
*5	0,045	0,40
6	0,050	0,36
7	0,055	0,32
8	0,065	0,28
9	0,080	0,20
10	0,100	0,14
11	0,120	0,12
12	0,140	—

Die Wirksamkeit vermindert sich zuerst rasch, aber in direkter Proportionalität mit der Giftmenge bis zu einem scharfen Knickpunkt[1]), und die Aktivität an dieser Stelle verringert sich in der gleichen Weise, nur geringer bis zur endgültigen Vergiftung.

Setzen wir nun auch hier voraus, daß der Katalysator an allen Stellen, was das Wesen seiner Aktivität betrifft, in der gleichen Weise wirkt, so kann der Knickpunkt folgendermaßen gedeutet werden. Das Gift verteilt sich im ersten

[1]) Punkt 3 Tabelle 1. Punkt 5 Tabelle 2.

Kurvenstück gleichmäßig über die ganze Katalysatoroberfläche, die Abnahme ist selbstverständlich proportional der Menge. Am Knickpunkt ist die ganze Oberfläche mit einer gleichmäßigen adsorbierten Schicht bedeckt. Die übrigbleibende Wasserstoffanlagerung komme nun durch Diffusion durch diese Schicht hindurch zustande; bei weiterem Zusatz lege sich nun über diese Schicht eine zweite, die die Oberfläche so abschließen soll, daß kein Durchtritt von Wasserstoff und Zimtsäure mehr erfolgen kann: die Wirksamkeit nimmt abermals direkt proportional mit der Menge bis zur endgültigen Unwirksamkeit ab.

Wenn das so ist, muß die am Knickpunkt vorhandene Giftmenge in Zusammenhang stehen mit der Größe der Oberfläche und — da diese wiederum mit der Wirksamkeit in Beziehung steht (s. 3.) — mit der Anfangsgeschwindigkeit der verschiedenen Präparate verknüpft sein. In der Tat benötigte der Katalysator von größerer Wirksamkeit (2,17), also von größerer Oberfläche eine größere Giftmenge (0,07 mg) als der von geringerer Aktivität (1,80, 0,045 mg).

Gießen, Physikalisch-chemisches Institut.

Über die Löslichkeit des Calciumcarbonats in kohlensäurehaltigem Wasser unter hohen Drucken und die Eigenschaften solcher Lösungen.

Von

Otto Haehnel.

(Eingegangen am 5. November 1923.)

Fast ebenso alt wie die ersten Versuche zur Feststellung der Löslichkeit des Calciumcarbonats in reinem und in kohlensäurehaltigem Wasser unter Atmosphärendruck sind die Bemühungen zur Ermittlung der Löslichkeit in Wasser unter höheren Kohlendioxyddrucken. Boutron und Boudet[1]) wie auch Bineau[2]) stellten vor etwa 70 Jahren fest, daß die Löslichkeit des Calciumcarbonats mit zunehmendem Druck steigt, aber bald schon bei ganz wenig Überdruck ein Maximum erreicht. Ein ähnliches Resultat fand auch Caro[3]), der ungefähr 20 Jahre später zahlreiche Bestimmungen bei +5°, +10°, +13° und +20° unter verschiedenen, zwischen 1 und 8 Atm. liegenden Drucken ausführte. Das Maximum der Löslichkeit beträgt nach ihm 0,3% $CaCO_3$ und wird bei 5° unter 4 Atm., bei 10° unter 5 Atm., bei 13° unter 5 Atm. und bei 20° unter 7 Atm. erreicht. Engel[4]) ermittelte 15 Jahre nach Caro die Löslichkeit unter 1, 2, 4 und 6 Atm. Kohlensäuredruck bei 16° und stellte eine Zunahme der Löslichkeit bis auf 0,2109% $CaCO_3$ (unter 6 Atm.) fest, ohne diese Menge für das Maximum der Löslichkeit zu erklären. In neuerer Zeit haben sich N. McCoy und J. Smith[5]) eingehend mit der Löslichkeit des

[1]) Journ. d. pharm. u. d. chim. [3] **26**, 16 (1854).

[2]) Ann. d. Chim. u. d. Phys. [3] **51**, 290 (1857).

[3]) Arch. d. Pharm. [4] **104**, 147 (1874).

[4]) Ann. d. Chim. u. d. Phys. **13**, 346 (1888); Compt. rend. **101**, 949 (1885).

[5]) Journ. Am. Chem. Soc. **33**, 470 (1911).

Calciumcarbonats in Wasser unter höheren Kohlendioxyddrucken beschäftigt und dabei unter Einhaltung einer Versuchstemperatur von 25° Drucke bis zu 25 Atm. zur Anwendung gebracht. Die Ergebnisse ihrer Untersuchungen decken sich insofern mit den Resultaten der älteren Forscher, als wieder festgestellt wurde, daß entsprechend der zunehmenden Konzentration der freien Kohlensäure in der Lösung, d. h. der Erhöhung des Partialdruckes der Kohlensäure in der Atmosphäre, welche mit der Lösung in Berührung ist, die Löslichkeit des Calciumcarbonats bis zu einem Maximum ansteigt. Sie fanden dieses Maximum bei 15 Atm. Druck (25°). In der Größe der festgestellten Höchstmenge aber bestehen zwischen den Angaben Mc Coy und Smiths einerseits und Caros andererseits nicht unbeträchtliche Unterschiede. Während, wie bereits ausgeführt, Caro in 100 ccm der gesättigten Lösung 0,3 g $CaCO_3$ gefunden hat, geben Mc Coy und Smith den Gehalt der bei 25° gesättigten Lösung auf 0,259 % Calciumcarbonat (0,42 % Calciumbicarbonat) an. Um diese Unstimmigkeiten aufzuklären und die Eigenschaften der gesättigten Kalklösung kennen zu lernen, sind in der vorliegenden Arbeit nochmals Löslichkeitsversuche ausgeführt worden, und zwar vornehmlich unter hohen, dem Verflüssigungsdruck sehr nahe liegenden Kohlendioxyddrucken.

Apparatur und Arbeitsweise.

Bevor die zu den Löslichkeitsversuchen ständig verwendete Apparatur (Versuchsanordnung II) beschrieben wird, ist eine Apparatur (Versuchsanordnung I) zu behandeln, welche nur vorübergehend benutzt worden ist. Sie wurde außer Gebrauch gesetzt, als sich ergeben hatte, daß eine unter hohem Kohlendioxyddruck hergestellte konzentrierte Kalklösung sich nicht sofort trübt, d. h. zersetzt, wenn sie unter Atmosphärendruck gebracht wird.

Versuchsanordnung I: In einem zylindrischen Autoklaven, der in halber Höhe zwei genau gegenüberliegende Glasfenster besitzt, befindet sich zur Aufnahme der Versuchsflüssigkeit ein aus den beiden Teilen *A* und *B* bestehendes Glasgefäß nachstehenden Querschnittes (Fig. 1). Die Lage des Glasgefäßes in dem Autoklaven ist derart, daß der

Boden des Teiles *B* (oberer Teil) durch die Glasfenster des Autoklaven hindurch beobachtet werden kann. Nachdem der Gefäßteil *A* etwa bis zur Hälfte mit einer 10 prozent. Aufschlemmung von kohlensaurem Kalk in Wasser angefüllt war, wurde über seinen Hals eine Filterhülle gestülpt, die durch Umwickeln mit einer Hanfschnur noch befestigt wurde, und der Gefäßteil *B* aufgesetzt. *B* saß nur lose auf *A*, so daß kein hermetischer Abschluß des Gefäßinnern gegen das Äußere erfolgte. Nach dem Einsetzen des Gefäßes in den Autoklaven wurde derselbe von der Kohlensäurebombe aus unter Druck gesetzt und innerhalb von 4 Stunden 24 mal kräftig geschüttelt. Indem alsdann die ganze Apparatur, d. h. der Autoklav, auf den Kopf gestellt wurde, erfolgte die Filtration der Lösung, die dabei aus dem Gefäßteil *A* nach dem Gefäßteil *B* durch das Filter hindurchlief. Das an *A* angebrachte Glasrohr *R* ermöglichte eine ruhige und gleichmäßige Filtration. Durch die beiden Glasfenster des Autoklaven hindurch konnte beobachtet werden, daß das Filtrat klar war. Mehrere auf diese Weise hergestellte konzentrierte Lösungen behielten nach dem Öffnen des Autoklaven unter Atmosphärendruck einige Zeit ihr klares Aussehen bei, so daß die ziemlich komplizierte Apparatur I aufgegeben und die nachfolgend beschriebene Versuchsanordnung II für alle weiteren Versuche in Gebrauch genommen werden konnte.

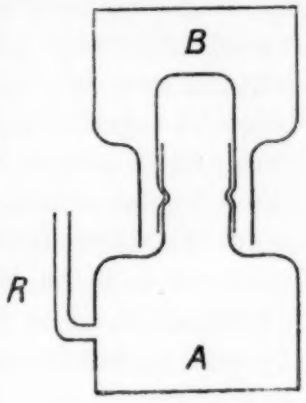


Fig. 1.

Versuchsanordnung II. In einem Autoklaven von 20 cm Höhe und 8 cm Innendurchmesser, der einen 400 ccm Rauminhalt fassenden Einsatz aus Platin hat, und an der Innenseite des Deckels einen kleinen Elektromotor trägt zum Bewegen eines bis fast auf den Boden des Einsatzes hinabreichenden platinenen Rührers wurde die 10 prozentige Kalkaufschlemmung, nachdem der Autoklav unter Druck gesetzt war, eine Stunde lang mit viermaliger Unterbrechung von je 2 Minuten Dauer tüchtig durchgerührt. Vermittelst eines durch den Autoklavendeckel hindurchgeführten und bis fast auf den Boden des Autoklaveneinsatzes hinabreichenden Steigerohres

aus Platin konnte nach einstündigem Absitzen der Flüssigkeit durch ein das Steigrohr oben abschließendes Ventil hindurch ein Teilbetrag der Lösung entnommen werden. Das Ventil wurde dabei nur sehr wenig geöffnet, damit die Flüssigkeit nicht gar zu heftig heraussprudeln konnte, was, wie die späteren Versuche ergeben haben, eine teilweise Zersetzung der Kalklösung herbeigeführt haben würde. Die langsam aus dem Autoklaven herausgelassene Lösung war nach dem Entweichen der freien überschüssigen Kohlensäure stets klar. Die in der Lösung befindliche Menge Kalk wurde durch Eindampfen der Flüssigkeit in einer Platinschale — in der Regel wurden etwa 100 ccm verwandt — und durch Glühen des Rückstandes als CaO bestimmt.

Die unter 56 Atm. CO_2-Druck (18° C) hergestellte gesättigte Lösung und ihre Eigenschaften.

Nachdem bereits von älteren Forschern wie Caro[1]), Engel[2]), Treadwell und Reuter[3]) darauf hingewiesen worden war, daß das von kohlensäurehaltigem Wasser aufgenommene Calciumcarbonat in der Lösung als Bicarbonat enthalten sein müsse, haben W. Foote[4]) und McCoy und Smith an der Hand ihrer experimentellen physikalisch-chemischen Versuchsergebnisse und Johnston und Williamson[5]) in ihrer umfassenden theoretischen Arbeit dargetan, daß trotz des Fehlens der analytischen Belege keine Zweifel bestehen über das ausschließliche Vorhandensein von Calciumbicarbonat in der Lösung, das nach McCoy und Smith oberhalb von 15 Atm. (25°) beständig ist und dessen Menge bei Drucken unterhalb von 15 Atm. allein von der Größe des Partialdruckes der Kohlensäure in der Atmosphäre abhängt, welche mit der Lösung in Berührung ist.

In der vorliegenden Arbeit wurden zunächst unter Anwendung des höchsten, bei der Versuchstemperatur von 18° C zu erzielenden Kohlendioxyddruckes (56 Atm.)[6]) gesättigte Lö-

[1]) A. a. O. [2]) A. a. O.
[3]) Z. f. anorg. Chem. **17**, 171 (1898).
[4]) Z. f. physik. Chem. **33**, 750 (1900).
[5]) Journ. Am. Chem. Soc. **37**, 2020 (1915); **38**, 976 (1916).
[6]) Regnault, Mém. de l'Acad. **26**, 535 (1862).

sungen hergestellt und deren Gehalt an Calciumbicarbonat bzw. Carbonat bestimmt. Die sämtlichen fünf Versuche ergaben in guter Übereinstimmung untereinander eine Sättigungsmenge von 0,637% Calciumbicarbonat oder 0,393% Calciumcarbonat. Dieser Wert ist beträchtlich größer als alle von den älteren Forschern angegebenen und übertrifft den höchsten derselben, den Caroschen (0,3% $CaCO_3$), um den dritten Teil.

Es wurde alsdann geprüft, ob ein Unterschied in der Löslichkeit der verschiedenen Sorten kohlensauren Kalkes zu erkennen ist. Zu diesem Zwecke gelangten zur Verwendung: fein pulverisierter Kalkspat (Druse aus dem Rüdersdorfer Muschelkalk), gestoßener Carrarischer Marmor und gebrannter Kalk. Es ergab sich hierbei eine kleine Verschiedenheit in der Zeitdauer, die zur Erreichung der Sättigung gebraucht wird, aber ein grundsätzlicher Unterschied wurde nicht gefunden, ebensowenig wie Anzeichen dafür, daß das Calciumbicarbonat in zwei verschiedenen Modifikationen vorkommt, wie von Raikow[1]) angegeben worden ist. Die unter hohem Druck hergestellte und dann unter Atmosphärendruck gebrachte gesättigte Calciumbicarbonatlösung zersetzt sich unter Abscheidung von Calcitkrystallen nur langsam. Die Geschwindigkeit, mit der sie beim Stehen an der Luft zerfällt, ist bestimmt worden und ergibt sich aus den in der Tabelle I zusammengestellten Werten, die angeben, welche Konzentration eine gesättigte, an der Luft stehen gelassene Lösung nach bestimmten Zeitabständen aufweist. Mäßiges Schütteln und gelindes Erwärmen der konzentrierten Lösung im Reagenzglas führte keinen schnelleren Zerfall herbei, auch ließ sich die Lösung durch ein Papierfilter gießen, ohne daß dadurch ihre Konzentration merklich geändert wurde.

Tabelle I.

Dauer des Abstehens	—	1 Stunde	24 Stdn.	4 Tage	3 Wochen
Gehalt an $CaCO_3$	0,39%	0,36%	0,30%	0,22%	0,07%

[1]) Chem.-Ztg. 28, 1247.

Nach Johnston, Mervin und Williamson[1]) ist unterhalb von 20° C ein Hexahydrat des Calciumcarbonats beständig. Wie hervorgehoben sein mag, wurden durch bloßes Eindunstenlassen der konzentrierten, d. h. 0,393 prozent., $CaCO_3$-Lösung an der Luft bei 10° C wasserfreie Krystalle von Calcit erhalten.

Um zu dem analytischen Nachweis für das Vorhandensein des Calciumbicarbonats in der gegen Lackmus schwach sauer reagierenden Lösung zu gelangen, wurde alsdann folgender Versuch ausgeführt. In einem etwa 100 ccm Rauminhalt fassenden Rundkolben, an dessen engen Hals ein Gasentbindungsrohr angeschlossen wurde, welches zum Eudiometer führte, wurden genau 100 ccm der einmal umgeschüttelten Lösung (zum Entfernen von Resten freien Kohlendioxyds) gebracht und nach dem Ausfüllen des noch vorhandenen leeren Raumes der Apparatur mit ausgekochtem Wasser bis zum Sieden erhitzt. Die abgegebene, im Eudiometer über Quecksilber aufgefangene Menge CO_2 entsprach nach Umrechnung auf die Normalbedingungen der Menge Kohlendioxyd, welche 0,64 g Calciumbicarbonat beim Zerfall in $CaCO_3$ und CO_2 abgeben müssen (88,5 ccm). Ein weiterer Beweis für die Existenz des Bicarbonats wurde dadurch erbracht, daß die Lösung mit Kaliumoxalat zu Calciumoxalat und Kaliumbicarbonat umgesetzt werden konnte. Die Kaliumsalzlösung zeigte nach dem Abzentrifugieren des Calciumoxalats keine Reaktion mit Phenolphtalein. Rötung trat erst ein, nachdem die Lösung gekocht worden war (Zerfall des Kaliumbicarbonats). Gladstone[2]) hat den Hovid als natürlich vorkommendes Calciumbicarbonat angesprochen und Keiser[3]) gibt an, bei der Einwirkung von Ammoniumbicarbonat auf Calciumchlorid in kalter Lösung Calciumbicarbonat erhalten zu haben. Es wurde daher versucht, aus der konzentrierten Calciumbicarbonatlösung das feste Salz zu isolieren. Zu diesem Zwecke wurden 25 ccm Flüssigkeit in eine auf dem Boden des Autoklaven stehende Glasschale verbracht und darüber ein besonders konstruiertes Gestell mit vier etagenförmig angeordneten flachen Schalen, welche Phosphorpentoxyd enthielten, gesetzt; der Autoklav

[1]) Amer. Journ. of Sc. 41, 492 (1916).
[2]) Phil. Mag. 23, 462 (1862).
[3]) Journ. Am. Chem. Soc. 30, 1711 (1908).

wurde alsdann unter 56 Atm. Druck gesetzt und drei Wochen stehen gelassen zur Absorption des Wassers durch das Phosphorpentoxyd. Wie ein fehlgeschlagener Versuch zeigte, wird unter so hohem Kohlendioxyddruck der Lösung das Wasser nur entzogen, wenn das Phosphorpentoxyd über und nicht unterhalb der Flüssigkeit angebracht wird, was offenbar darauf zurückzuführen ist, daß unter dem hohen Druck das Kohlendioxyd spezifisch sehr viel schwerer ist als der Wasserdampf. Das nach dem Eindunsten der Flüssigkeit zurückgebliebene Salz zeigte unter dem Mikroskop schon bei schwacher Vergrößerung (1:82) schöne, sehr stark lichtbrechende Krystalle, die keinerlei Anzeichen von gestörter Krystallisation oder dergl. aufwiesen. Es ist möglich, daß festes Calciumbicarbonat erhalten worden ist; der analytische Nachweis konnte jedoch nicht erbracht werden, da die vorhandene geringe Substanzmenge zu einer quantitativen Bestimmung nicht ausreichte. Eine Wiederholung dieses Versuches in großem Maßstabe, dessen technische Durchführung allerdings für ein kleines Laboratorium ziemlich schwierig ist, wäre sehr angebracht. Ebensowenig wie die Abscheidung des festen Calciumbicarbonats aus der Lösung gelang der Nachweis, daß der Bodenkörper, mit dem sich die gesättigte Lösung im Autoklaven in Berührung befand, ausschließlich aus festem Calciumbicarbonat bestand. Beim Öffnen des Autoklaven wurden Flüssigkeit und Bodensatz infolge des stürmischen Entweichens von CO_2 stets so heftig durcheinander gewirbelt, daß eine getrennte Betrachtung, geschweige denn getrennte Untersuchung unmöglich war. Für das Vorhandensein von festem Calciumbicarbonat spricht aber die sogleich nach dem Öffnen des Autoklaven deutlich beobachtete Gasabgabe des Bodenkörpers.

Löslichkeit des Calciumbicarbonats in kohlensäurehaltigem Wasser unter Drucken zwischen 1 und 56 Atm. nnd bei höheren Temperaturen.

Sowohl die von Engel wie die von McCoy und Smith festgestellte Abhängigkeit der Löslichkeit des Calciumcarbonats in kohlensäurehaltigem Wasser vom Druck bei konstanter Temperatur ist graphisch zur Darstellung gebracht worden. Die Engelsche Kurve steigt unter schwacher konvexer Krümmung

bis zu 6 Atm., wo sie ihr Ende erreicht, während die von McCoy und Smith bis zu 16 Atm. fast linear ansteigt, d. i. der Druck, oberhalb dessen nach den Genannten das Calciumbicarbonat beständig ist, um von da an in horizontaler Richtung weiter zu verlaufen.

Der in der vorliegenden Arbeit festgestellte, im Vergleich mit den älteren Literaturangaben beträchtlich größere Gehalt an Calciumbicarbonat in der gesättigten Lösung ließ eine Nachprüfung bzw. Ergänzung der vorhandenen Löslichkeitskurven angebracht erscheinen. Im Gegensatz zu dem Verfahren der Vorgänger sind aber die dazu erforderlichen Bestimmungen nicht bei immer größer werdenden, sondern umgekehrt, bei immer kleiner werdenden Drucken ausgeführt worden, da es

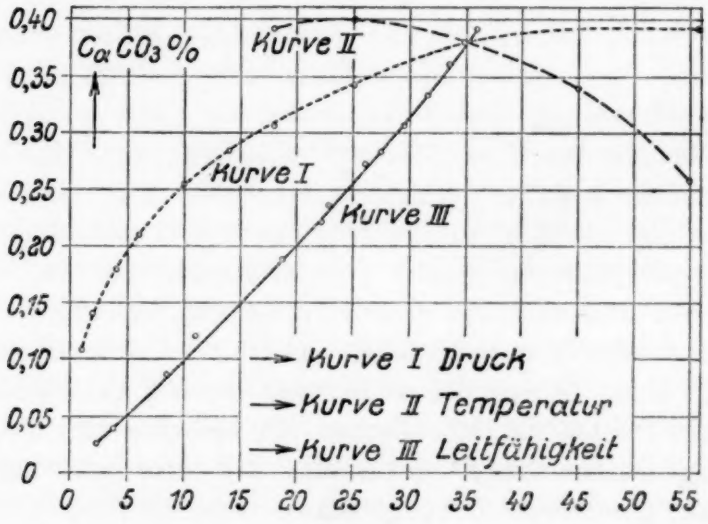


Fig. 2.

ja in erster Linie auf die Ermittlung des oberen Teiles der Löslichkeitskurve ankam. Das Verfahren bestand darin, daß die im Autoklaven unter 56 Atm. hergestellte, gesättigte Lösung durch Abströmenlassen eines Teiles Kohlendioxyds einem etwas geringeren Drucke ausgesetzt, dann 5 Minuten lang gerührt und hiernach durch Entnahme eines kleinen Teilbetrages auf ihre Konzentration geprüft wurde. Dieser Prozeß wurde mit ein und derselben Lösung mehrmals wiederholt, wodurch die in Tabelle II zusammengestellten Werte erhalten wurden. Diese Werte für die Abhängigkeit der Löslichkeit vom CO_2-Druck

passen sich den von Engel für Drucke bis zu 6 Atm. angegebenen sehr gut an und bilden mit ihnen zusammen eine Reihe, welche, graphisch dargestellt, eine bis etwa 15 Atm. ziemlich stark, dann schwächer ansteigende und oberhalb von etwa 40 Atm. fast horizontal verlaufende Kurve bildet. Hiernach wird das Maximum der Löslichkeit noch nicht, wie McCoy und Smith angeben, bei 16 Atm., sondern erst sehr viel höher, etwa bei 35—40 Atm., erreicht (18° C) (vgl. die Kurve I in der Fig. 2).

Tabelle II.

Laufende Nr.	Druck Atm.	$CaCO_3$ festgestellt nach je 5 Min. langem Rühren	Bemerkung
1	56	0,393 %	
2	35	0,380 „	
3	25	0,342 „	
4	18	0,307 „	
5	14	0,283 „	
6	10	0,256 „	
7	6	0,211 „	Best. Engels
8	4	0,182 „	
9	2	0,140 „	
10	1	0,108 „	

Schlösing[1]) hat, um für alle möglichen CO_2-Drucke den Gehalt einer gesättigten Lösung an Calciumcarbonat berechnen zu können, die Formel angegeben:

$$x^{0,3787} = 0{,}9218\,y,$$

wo x den Partialdruck des Kohlendioxyds, y die Menge des gelösten Calciumcarbonats bedeutet. Wie die vorliegenden Versuchsergebnisse zeigen, bleiben die tatsächlich gelösten Mengen hinter den nach Schlösing errechneten zurück, und zwar um so mehr, je höher der Druck ist. Die bei 56 Atm. (18° C) hergestellte gesättigte Lösung enthält nur 0,393% $CaCO_3$, während die Rechnung 0,700 % verlangt. Der Schlösingschen Formel kommt keine allgemeine Anwendbarkeit zu, mit Bezug auf Drucke über 3 Atm. ist sie falsch.

[1]) Compt. rend. 74, 1553 (1872).

Um die Abhängigkeit der Löslichkeit des Calciumbicarbonats von der Temperatur (bei konstantem Druck) zu ermitteln, wurden unter 56 Atm. Löslichkeitsbestimmungen bei 25°, 35°, 45° und 55° C ausgeführt. Die gesamte Apparatur wurde zu diesem Zweck in einen Thermostaten gestellt. Es ergab sich zunächst eine geringe Zunahme der Löslichkeit bis 25° und dann ein stetiges Zurückgehen bis auf 0,235 % bei 55° C (vgl. Tabelle III).

Tabelle III.

Laufende Nr.	Temperatur	$CaCO_3$-Gehalt der gesättigten Lösung
1	18°	0,393 %
2	25°	0,403 „
3	35°	0,380 „
4	45°	0,339 „
5	55°	0,255 „

(Vgl. Kurve II in der Fig. 2.)

Elektrolytische Leitfähigkeit der Calciumbicarbonatlösung.

Nach W. Foote[1]) wird in einer Lösung von Calciumcarbonat in kohlensäurehaltigem Wasser die Dissoziation der vorhandenen freien Kohlensäure durch die Bicarbonation so stark zurückgedrängt, daß ihre Leitfähigkeit gegenüber der des Calciumbicarbonats gar nicht in Betracht kommt. Walter und Cormack[2]) haben jedenfalls festgestellt, daß die Leitfähigkeit von Natriumbicarbonatlösungen die gleiche ist, ob sie freie Kohlensäure enthalten oder nicht. In der vorliegenden Arbeit wurden Leitfähigkeitsmessungen an Calciumbicarbonatlösungen verschiedenster Konzentration ausgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle IV zusammengestellt sind. Die Messungen erfolgten nach der bekannten Kohlrauschschen Methode mit Telephon und Rollbrücke. Die Kapazität des Widerstandsgefäßes betrug 0,4242 cm^{-1}.

Wie ein Blick auf die Tabelle IV lehrt, leitet eine 0,64-prozentige Calciumbicarbonatlösung, wie sie bei 18° C unter

[1]) Z. f. physik. Chem. 33, 750 (1900).
[2]) Journ. Chem. Soc. London 77, 13 (1900).

hohen CO_2-Drucken erhalten wird, den elektrischen Strom etwa doppelt so gut wie eine bei gleicher Temperatur gesättigte, d. h. 0,2 prozent. Gipslösung (Holborn und Diesselhorst[1]) und rund 18 mal besser als eine konzentrierte reine Kohlensäure, die nach dem Verfasser unter 52 Atm. (15° C) einen Gehalt von 5,44% und eine Leitfähigkeit von $198 . 10^{-6} cm^{-1} \omega^{-1}$ aufweist.[2])

Tabelle IV.

Laufende Nr.	$CaCO_3$-Gehalt	$Ca(HCO_3)_2$-Gehalt	Gemessener Widerst. in ω	Leitfähigkeit λ 18 . 10^6
1	0,393 %	0,637 %	118	3605
2	0,360 „	0,583 „	127	3340
3	0,335 „	0,543 „	134	3165
4	0,307 „	0,498 „	144	2940
5	0,283 „	0,459 „	155	2730
6	0,273 „	0,443 „	164	2605
7	0,235 „	0,381 „	186	2280
8	0,221 „	0,359 „	192	2225
9	0,188 „	0,305 „	228	1863
10	0,120 „	0,288 „	360	1117
11	0,086 „	0,139 „	497	854
12	0,039 „	0,063 „	1090	389
13	0,026 „	0,041 „	1745	243
14	konz. $CaSO_4$	0,2 %	225	1885
15	„ H_2CO_3	5,44 „	—	198

Zusammenfassung.

1. Es sind bei einer Temperatur von 18° C gesättigte Lösungen von Calciumbicarbonat in Wasser unter hohen, nahe dem Verflüssigungsdruck liegenden Kohlendioxyddrucken hergestellt worden. Die in der gesättigten Lösung ermittelte Menge Calciumbicarbonat beträgt 0,64%, was einem Calciumcarbonatgehalt von 0,39% entspricht. Diese Menge ist beträchtlich größer als die, welche von älteren Forschern, wie Caro (0,3% $CaCO_3$) und McCoy und Smith (0,26% $CaCO_3$), für die Löslichkeit des Calciumcarbonats in kohlensäurehaltigem Wasser angegeben worden sind.

[1]) Wied. Ann. 64, 440 (1898).
[2]) Zentralbl. f. Min. 20, 25 (1920).

2. Die unter hohem CO_2-Druck hergestellte konzentrierte Calciumbicarbonatlösung zersetzt sich, unter Atmosphärendruck gebracht, nur langsam, auch wenn sie geschüttelt oder mäßig erwärmt wird.

3. Es wurde die Abhängigkeit der Löslichkeit des Calciumcarbonats vom CO_2-Druck zwischen 1 und 56 Atm. bei konstanter Temperatur (18° C) ermittelt und dabei eine Kurve erhalten, welche die Fortsetzung der von Engel aufgestellten, aber nur für Drucke bis zu 6 Atm. geltenden bildet. Die von McCoy und Smith angegebene Löslichkeitskurve weicht in ihrem oberen Teil (von 16 Atm. an) von der in der vorliegenden Arbeit erhaltenen wesentlich ab.

4. Die Feststellung der Löslichkeit des Calciumbicarbonats bei erhöhten Temperaturen unter konstantem Druck (56 Atm.) ergab zunächst eine mit steigender Temperatur verbundene geringe Zunahme der Löslichkeit (bis 25°). Bei weiterer Temperatursteigerung wurde eine Abnahme der Sättigungsmenge festgestellt. Die bei 55° C gesättigte Lösung enthält nur noch 0,42% Calciumbicarbonat oder 0,26% Calciumcarbonat.

5. Es ist der analytische Nachweis erbracht worden, daß die bei 18° C unter 56 Atm. CO_2-Druck hergestellte, gesättigte Lösung das Calcium quantitativ als Bicarbonat enthält. Der Versuch zur Isolierung des festen Calciumbicarbonats durch Eindunstenlassen einer Lösung unter hohem Druck (56 Atm.) und bei Zimmertemperatur hat zwar kein einwandfreies Resultat ergeben, dürfte aber bei einer Wiederholung mit einer verbesserten Apparatur zum Ziele führen.

6. Es sind elektrolytische Leitfähigkeitsmessungen an Calciumbicarbonatlösungen verschiedenster Konzentration ausgeführt worden. Die Leitfähigkeit der bei 18° C gesättigten 0,64 prozentigen Calciumbicarbonatlösung beträgt $3605 \cdot 10^{-6}\,cm^{-1}\,\omega^{-1}$. Dieses Leitvermögen ist etwa doppelt so groß wie das der gesättigten, d. h. 0,2 prozent. Gipslösung bei gleicher Temperatur und rund 18 mal größer als das der reinen konzentrierten wäßrigen Kohlensäure (5,44% unter 52 Atm. bei 15°).

Berlin-Lichterfelde, den 5. November 1923.

Mitteilungen aus dem chemischen Institut der Universität Heidelberg.

169. Überführung der n-Butan-α-β,β-tricarbonsäure in ihr Triazid und in Aminomethyläthylketon.

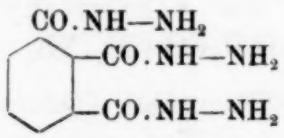
Von

Theodor Curtius und **Rudolf Gund.**

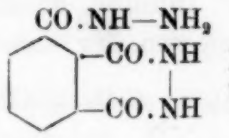
(Eingegangen am 8. November 1923.)

Die Azide mehrbasischer Carbonsäuren, der aromatischen wie der Fettreihe, verhalten sich nach dem Rezept der Curtiusschen Reaktion ebenso wie die der einbasischen Carbonsäuren. Zweibasische Säuren liefern Diamine, dreibasische Triamine.

Zu bemerkenswerten Ergebnissen führten die Untersuchungen bei solchen dreibasischen Säuren[1]) der aromatischen Reihe, die zwei Carboxylgruppen in 1,2-Stellung enthalten. Neben den normalen Trihydraziden entstanden Hydrazihydrazide,

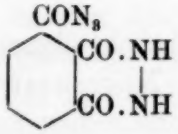


Trihydrazid,

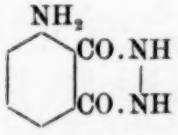


Hydrazihydrazid,

welche Hydraziazide und Hydraziamine:



Hydraziazid,



Hydraziamin

liefern können.

In der Fettreihe führten die Untersuchungen von Th. Curtius und A. Hesse über die Azidreaktion an einer dreibasischen Säure, der Tricarballylsäure[2]), zu dem ein-

[1]) Dies. Journ. [2] **91**, 39 ff. (1915).

[2]) Dies. Journ. [2] **62**, 232 ff. (1900).

fachsten Triamin in dieser Reihe, dem symmetrischen Triaminopropan.

Zu einer besonderen Reaktion gestaltete sich die Untersuchung, welche Th. Curtius und F. Sauvin mit der Citronensäure[1]), einer dreibasischen symmetrischen Oxysäure, ausführten. Hier wurde sowohl deren Triazid:

$$\begin{array}{l} CH_2.CON_3 \\ | \\ C(OH).CON_3 \\ | \\ CH_2.CON_3 \end{array}$$

wie ihr Hydraziazid:

$$\begin{array}{l} CH_2.CON_3 \\ | \\ C(OH).CO.NH \\ | \qquad\quad | \\ CH_2{-}CO{-}NH \end{array}$$

erhalten. Da aber in ersterem an dem mittleren Kohlenstoffatom neben der Carbonylazidgruppe ($-CON_3$) sich auch noch ein Hydroxyl befindet, mußte das bei der Umlagerung des Triazids zunächst entstehende Triamin als Endprodukt Diaminoaceton liefern.

In der vorliegenden Arbeit[2]) werden Untersuchungen beschrieben, welche wir an einer unsymmetrischen Tricarbonsäure der α-β,β-Butantricarbonsäure:

$$\begin{array}{l} CH_3.CH_2.C(COOH)_2 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad CH_2{-}COOH \end{array}$$

ausführten.

Die aus derselben darzustellenden Hydrazide und Azide führten zur Bildung eines Ketonamins, des Äthylmethylketonamins von der Zusammensetzung $C_2H_5CO.CH_2.NH_2$:

$$\begin{array}{l} C_2H_5.C(CON_3)_2 \\ | \\ CH_2.CON_3 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} C_2H_5.C(NH_2)_2 \\ | \\ CH_2.NH_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} C_2H_5.C{=}NH \\ | \\ CH_2.NH_2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{l} C_2H_5.CO \\ | \\ CH_2.NH_2 \end{array}$$

Triazid — hyp. Triamin — hyp. Imin — Ketonamin

Nach einer von C. A. Bischoff[3]) angegebenen allgemeinen Methode entstand bei der Einwirkung von Natriumäthylmalonester auf Chloressigester in alkoholischer Lösung

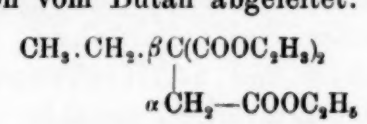
---

[1]) Dies. Journ. [2] **95**, 246 (1917).

[2]) Vgl. R. Gund, „Überführung der n-Butan-α-β,β-tricarbonsäure in das Triazid; Synthese des Aminomethyläthylketons". Inaug.-Diss. Heidelberg 1922. Maschinenschriftlich hinterlegt bei der Universitätsbibliothek. Th. Curtius u. R. Gund, „Überführung von α-β,β-Butantricarbonester in Methyläthylketonamin". Z. f. a. Chem. **1923**, 159.

[3]) Ber. **23a**, 631 (1890) und Ann. Chem. **214**, 38 (1882).

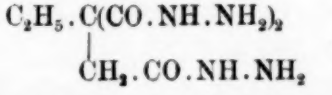
der schon bekannte Tricarbonsäureester einer Äthylbernsteinsäure, ein Äthyläthenyltricarbonsäureester, dessen Konstitution vom Butan abgeleitet:



(I)

als α-β,β-Butantricarbonsäureester zu bezeichnen ist. Der gewonnene Butantricarbonester ging unter 9 mm Druck in der Hauptmenge zwischen 150—155° über.[1]) Mit diesem Produkt wurde weiter gearbeitet.

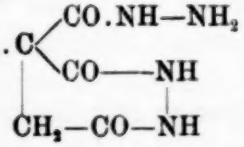
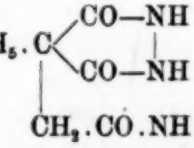
Kocht man diesen Butantricarbonester in alkoholischer Lösung mit einem kleinen Überschuß von Hydrazinhydrat, so verläuft die Reaktion normal unter Bildung des Butan-α-β,β-tricarbonsäuretrihydrazids:



(II).

Dieser Körper krystallisiert aus Alkohol in farblosen glänzenden Nadeln vom Schmp. 167°. Er ist leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol, unlöslich in Äther.

Die Bildung eines Hydrazihydrazids von der Konstitution:

A.  oder wahrscheinlicher B. 

konnten wir nicht beobachten. Es ist dies bemerkenswert; denn man konnte erwarten, daß zwischen den beiden Carboxylen am selben C-Atom ein 5 gliedriger Hydrazinring sich noch leichter bilden würde, als das 6 gliedrige System bei den symmetrischen Tricarbonsäuren.

Jod in alkoholischer Lösung schied aus dem Trihydrazid ebenfalls kein schwer lösliches Hydrazihydrazid ab, sondern führte unter Stickstoffentwicklung zur Bildung von Diammoniumjodid und der freien Butantricarbonsäure[2]) vom Schmp. 119°.

---

[1]) Ber. **23a**, 631 (1890). Bischoff fand den Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck bei 283°.

[2]) Ann. Chem. **242**, 114 (1887).

Butantricarbonsäurehydrazid gibt in wäßriger Lösung mit Benzaldehyd das weiße Tribenzalbutantricarbonsäurehydrazid, das bei 244° unter Zersetzung schmilzt.

Außerdem wurden Salicylaldehyd, p-Tolylaldehyd, o-Chlorbenzaldehyd und o-Nitrobenzaldehyd zu Kondensationen mit dem Trihydrazid gewählt. In ebenso leichter Weise reagiert das Hydrazid mit Aceton zum Triacetonyltricarbonsäurehydrazid und mit Benzophenon beim Erwärmen zur analogen Verbindung.

Wird Butantricarbonsäurehydrazid in wenig konzentrierter Salzsäure gelöst und die überschüssige Säure im Exsiccator über Kali verdampft, so erhält man das Butantricarbonsäuretrihydrazidtrichlorhydrat. Mit Pikrinsäure in alkoholischer oder wäßriger Lösung bildet das Hydrazid ein Tripikrat von goldgelber Farbe. Besonders leicht war auch mit Essigsäureanhydrid das Triacetylbutantricarbonsäurehydrazid vom Schmp. 222° und ebenso mit Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann das Tribenzoylbutantricarbonsäurehydrazid von der analogen Konstitution und dem Schmp. 161° zu gewinnen.

Butan-α-β,β-tricarbonsäuretriazid:

$$\begin{array}{l} C_2H_5.C(CO.N_3)_2 \\ \quad\quad | \\ \quad CH_2.CO.N_3 \end{array},$$

wird aus dem Hydrazid durch Diazotieren mit Natriumnitrit in verdünnter salzsaurer Lösung dargestellt. Aus dem ätherischen Auszug erhält man nach Verdunsten des Äthers ein zu Tränen reizendes Öl, das in die Flamme gebracht mit lautem Knall explodiert. Ein cyclisches, schwer lösliches Hydraziazid, das bei ähnlichen Fällen erhalten wurde und durch seine Schwerlöslichkeit in Äther vom Triazid leicht hätte getrennt werden können, wurde hier niemals beobachtet. Butantricarbonsäuretriazid wird bei $-10°$ noch nicht fest und beginnt schon unter 0° Stickstoff zu entwickeln, so daß eine Reindarstellung unmöglich erscheint. Kleine Mengen Isocyanat, die bei dem Stickstoffverlust entstehen müssen, sind sofort nach dem Diazotieren bereits beigemengt. Es empfiehlt sich, das Azid äußerst vorsichtig zu behandeln, um Explosionen zu verhüten.

Wenn man die ätherische Azidlösung mit absolutem Alkohol bis zum Aufhören der lebhaften Gasentwicklung erwärmt, so entsteht das Urethan:

$$\begin{array}{l} C_2H_5.C(NH.COOC_2H_5)_2 \\ | \\ CH_2.NH.COOC_2H_5 \end{array},$$

ein Öl, das noch nicht völlig rein gewonnen werden konnte.

Dieses Urethan gab bei der Hydrolyse mit Salzsäure wie zu erwarten α-Amido-β-ketobutan, welches auf anderem Wege bereits von Erich Kolshorn erhalten und ausführlich untersucht wurde:[1])

$$\begin{array}{l} C_2H_5.C(NH.COOC_2H_5)_2 \\ | \\ CH_2.NH.COOC_2H_5 \end{array} + 4H_2O = \begin{array}{l} C_2H_5.CO \\ | \\ CH_2.NH_2 \end{array} + 3C_2H_5.OH + 3CO_2 + 2NH_3.$$

Dieses aus dem Urethan erhaltene Aminoketon erwies sich mit dem von Kolshorn beschriebenen identisch.[2]) Als Zwischenprodukt muß man ein Butantriamin annehmen, in welchem dann die beiden am β-Kohlenstoffatom befindlichen NH_2-Gruppen zunächst einmal Ammoniak verlieren, worauf das dadurch entstandene unbeständige Imin unter nochmaliger Abgabe von Ammoniak zum Ketonamin hydrolysiert wird.[3])

Die nach der Hydrolyse als Spaltungsprodukte entstandenen 2 Moleküle Ammoniak wurden als Salmiak gewogen und das flüssige α-Amino-β-ketobutan[4]) als salzsaures Salz durch den Schmp. 150° und weiter als Pikrat vom Schmp. 241° charakterisiert.

Aus dem Triazid in Ather fällt mit Anilin beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels unter Verlust von 3 Molekülen Stickstoffwasserstoffsäure das normale Trianilid der Butantricarbonsäure vom Schmp. 217° aus.

Mit p-Toluidin bildet sich das herrlich krystallisierende Toluidid. Beide Anilide konnten bisher nicht auf anderem Wege dargestellt werden. Aus denselben Aniliden ergibt sich die Konstitution des nicht analysierbaren, explosiven Triazids

[1]) Ber. 37, II, 2478 (1904).

[2]) Erhalten über das Chlorid des Äthylmethylketons. E. Kolshorn, a. a. O.

[3]) Vgl. das Schema auf S. 178 unten.

[4]) E. Kolshorn, a. a. O.

der Butantricarbonsäure. Ebenso kann die Ausbeute an Triazid aus dem Trihydrazid über das Säureanilid nunmehr annähernd berechnet werden.

Das Isocyanat:

$$\begin{matrix} C_2H_5.C(N:CO)_2 \\ | \\ CH_2.N:CO \end{matrix},$$

bildete sich aus dem Butantricarbonsäureazid durch Kochen in absolut trockenem Benzol, bis die Stickstoffentwicklung beendet war. Es hinterbleibt nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels als gelbliches, die Augen zu Tränen reizendes Öl. Es besteht in jedem Fall eine nur geringe Differenz zwischen der berechneten und der gefundenen Menge des abgespaltenen Stickstoffs. Ein kleiner Teil bleibt also bei der Isocyanatbildung als unverändertes Azid zurück. Wir haben auch wiederholt das Azid mit dem niedriger siedenden Äther verkocht. Als nach dem Abdestillieren des Äthers versucht wurde, das rückständige Öl weiter zu erhitzen, verursachte die kleine noch vorhandene Menge Azid bei zwei Versuchen eine so heftige Explosion, daß die Apparatur und das Thermometer zertrümmert wurden und die Substanz verkohlte.

Die Konstitution des Isocyanats wurde durch die Anlagerung an Anilin festgelegt:

$$\underset{\text{Isocyanat}}{\begin{matrix} C_2H_5.C(N:CO)_2 \\ | \\ CH_2.N:CO \end{matrix}} + 3\,C_6H_5.NH_2 = \underset{\text{Harnstoffderivat}}{\begin{matrix} C_2H_5.C(NH.CO.NH.C_6H_5)_2 \\ | \\ CH_2.NH.CO.NH.C_6H_5 \end{matrix}}.$$

Der erwartete Harnstoff entstand unter geringer Erwärmung. Die weiße Farbe des pulverigen Körpers geht bald in eine gelbe über. Zugleich sinkt auch der Schmelzpunkt merklich. Daß diesem Harnstoffderivat die obige Konstitution entspricht, beweist die Hydrolyse mit Salzsäure, die analog der des Urethans zu den Spaltungsprodukten: Ketonamin, Kohlensäure, Ammoniak und Anilin führte.

Durch eine interessante, direkt vom Triazid ausgehende Reaktion läßt sich das Ketonamin ebenfalls darstellen. Läßt man nämlich das Azid in ätherischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur lange Zeit stehen, so spaltet sich der Stickstoff fast quantitativ ab unter Umlagerung zum Isocyanat:

$$\begin{array}{l} C_2H_5.C(CO.N_3)_2 \\ \quad\quad | \\ \quad CH_2.CO.N_3 \\ \text{Triazid} \end{array} = \begin{array}{l} C_2H_5.C(N:CO)_2 \\ \quad\quad | \\ \quad CH_2.N:CO \\ \text{Isocyanat} \end{array} + 3N_2.$$

Nach freiwilligem Verdunsten des Lösungsmittels entwickelt dieses Isocyanat von selbst Kohlensäure. Das ursprünglich ölige Produkt wurde fest.[1]) Behandelt man die Masse mit Natronlauge, so entweichen Ströme von Ammoniak; zugleich entsteht der charakteristische Geruch des Äthylmethylketonamins. Das Amin wurde nach Beendigung der Ammoniakentwicklung mit Äther ausgeschüttelt. Auf Zusatz von Pikrinsäure zu der ätherischen Lösung krystallisierte das bei der Hydrolyse des Urethans beschriebene Pikrat in feinen gelben Nadeln aus.

Ausführung der Versuche.

Butan-α-β,β-tricarbonsäureester (I).

Der erforderliche Ester wurde nach den Angaben von C. A. Bischoff und A. von Kühlberg[2]) aus Natriumäthylmalonester und Chloressigester dargestellt. Die genannten Forscher fanden den Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck bei 283°. Die Reinigung des Rohesters wird besser unter vermindertem Druck vorgenommen. Der Ester ging unter 9 mm Druck zwischen 153° und 155° über. Aus 48 g Äthylmalonester wurden 50 g Butantricarbonester von obigem Siedepunkt erhalten = 75% der Theorie. Zu den nachstehenden Untersuchungen wurde mehr als ein Pfund desselben verarbeitet.

Butan-α-β,β-tricarbonsäuretrihydrazid (II).

10 g Butantricarbonester werden in 25 ccm 90prozent. Alkohol gelöst und mit 4,6 g Hydrazinhydrat am Rückfluß 5—6 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Ester und Hydrazin müssen sich schon in der Kälte klar lösen, anderenfalls gibt man noch so viel Alkohol zu, bis die Flüssigkeit homogen

---

[1]) Th. Curtius u. A. Hesse, dies. Journ. [2] 62, 240 (1900). Vgl. dort den Diglycerylharnstoff aus Tricarballylazid.

[2]) Ber. 23a, 631 (1890); Ann. Chem. 214, 38 (1882).

wird. Schon nach einiger Zeit beginnt die Ausscheidung eines krystallinen Körpers, dessen Menge sich bei weiterem Erhitzen bis zur Bildung eines festen Kuchens vermehrt. Nach dem Erkalten, Absaugen und Abpressen auf dem Tonteller schmilzt das Produkt bei 163°. Durch Umkrystallisieren aus heißem 90 prozent. Alkohol wird der Schmelzpunkt bei 167° konstant.

Butantricarbonsäurehydrazid krystallisiert in radialstrahlig angeordneten durchsichtigen, langgestreckten, anisotropen, nadelförmigen Prismen, die 2—3 cm erreichen können. Die Krystalle sind leicht löslich in kaltem Wasser, schwerer in absolutem Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol. Die Ausbeute betrug 92% der Theorie.

Läßt man wasserfreies Hydrazin auf den freien Ester ohne ein Verdünnungsmittel einwirken, so scheidet sich das Tricarbonsäurehydrazid als gelbliches, dickes Öl ab, das erst in einer Kältemischung erstarrt. Das entstandene rohe Hydrazid löste sich leicht und vollständig in Wasser auf. Ein schwerer löslicher Körper, ein Hydrazihydrazid, wurde nicht erhalten.

I. 0,1056 g gaben 0,1420 g CO_2 und 0,068 g H_2O.
0,0968 g „ 30,5 ccm N bei 17° und 752 mm.
II. 0,1220 g „ 38,8 ccm N bei 18° „ 753 mm.

	Berechnet für $C_7H_{16}N_6O_3$ (232):	Gefunden: I.	II.
C	36,20	36,42	— %
H	6,90	7,15	— „
N	36,20	36,37	36,15 „.

Butantricarbonsäurehydrazid und Benzaldehyd. Weiße Flocken, die nach dem Abfiltrieren aus heißem absoluten Alkohol umkrystallisiert werden. Die Benzalverbindung wird in farblosen, mikroskopisch kleinen spitzen Nadeln gewonnen. Schmp. 244° unter Zersetzung. Sie ist unlöslich in Wasser, Benzol und Chloroform, löslich in heißem absoluten Alkohol, sehr leicht löslich in Eisessig.

0,0755 g gaben 0,1880 g CO_2 und 0,0390 g H_2O.
0,0975 g „ 14,7 ccm N bei 21° und 756 mm.

Berechnet für $C_{28}H_{28}N_6O_3$ (496):	Gefunden:
C 67,74	67,90 %
H 5,64	5,77 „
N 16,93	16,97 „.

Butan-α-β,β-tricarbonsäurehydrazid und Salicylaldehyd. Wie die Benzal- wird die Salicylverbindung mit o-Oxybenzaldehyd unter Umschütteln ausgefällt. Sie krystallisiert aus heißem Alkohol in Form von glänzenden, schön ausgebildeten anisotropen Platten oder an beiden Enden zugespitzten Prismen vom Schmp. 212°. Unlöslich in Wasser und Benzol, löslich in Alkohol und Eisessig.

0,1340 g gaben 17,9 ccm N bei 17° und 752 mm.

Berechnet für $C_{29}H_{28}N_6O_6$ (544):		Gefunden:
N	15,44	15,60 %.

Butantricarbonsäurehydrazid und p-Tolylaldehyd. Das ebenso bereitete Kondensationsprodukt erscheint aus absolutem Alkohol als mikrokrystallines Pulver. Schmp. 249° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser und Benzol, löslich in Alkohol und Eisessig.

0,0840 g gaben 11,8 ccm N bei 18° und 752 mm.

Berechnet für $C_{31}H_{34}N_6O_3$ (538):		Gefunden:
N	15,61	15,76 %.

Butantricarbonsäurehydrazid und o-Chlorbenzaldehyd. Das aus heißem Alkohol erhaltene mikrokrystalline Pulver schmilzt bei 262°. Unlöslich in Wasser und Benzol.

0,1031 g gaben 0,0732 g AgCl (nach Carius).

Berechnet für $C_{28}H_{25}N_6O_3Cl_3$ (599):		Gefunden:
Cl	17,76	17,59 %.

Butantricarbonsäurehydrazid und o-Nitrobenzaldehyd, bereitet durch Zusammengeben der heißen alkoholischen Lösungen. Die Nitrobenzalverbindung krystallisiert in kleinen goldgelb glänzenden, anisotropen Prismen vom Schmelzpunkt 303°.

0,1284 g gaben 22,2 ccm N bei 16° und 754 mm.

Berechnet für $C_{28}H_{25}N_9O_9$ (641):		Gefunden:
N	19,97	19,94 %.

Butantricarbonsäurehydrazid und Aceton, bereitet mit einem Überschuß von reinem Aceton, bis klare Lösung eintritt. Im Exsiccator über Schwefelsäure scheidet es sich nach kurzer Zeit in tafelförmigen, anisotropen Gebilden aus. Man filtriert ab und krystallisiert aus warmem 90 prozentigen

Alkohol um. Schmp. 156°. Löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Benzol.

0,2052 g gaben 0,4100 g CO_2 und 0,1746 g H_2O.
0,0694 g „ 14,7 ccm N bei 19° und 751 mm.

Berechnet für $C_{16}H_{28}N_6O_3$ (352):		Gefunden:
C	54,54	54,49 %
H	7,94	7,88 „
N	23,92	23,95 „ .

Butantricarbonsäurehydrazid und Benzophenon. 4 Teile Hydrazid und 9 Teile Benzophenon werden in 25 Teilen Alkohol 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten fallen beim Verdunsten des Lösungsmittels breite rechtwinklige, anisotrope Tafeln vom Schmp. 162° aus. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol.

0,0879 g gaben 9,0 ccm N bei 23° und 756 mm.

Berechnet für $C_{46}H_{40}N_6O_3$ (724):		Gefunden:
N	11,60	11,42 % .

Butantricarbonsäurehydrazid und Essigsäureanhydrid. 1 g Butantricarbonsäurehydrazid gehen mit 1 g Essigsäureanhydrid unter starker Erwärmung in Lösung. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit krystallinisch. Die Acetylverbindung bildet anisotrope, unregelmäßig zusammengeschobene Platten vom Schmp. 222°. Löslich in Wasser und in Alkohol, unlöslich in Benzol oder Chloroform.

0,1400 g gaben 30,1 ccm N bei 26° und 752 mm.

Berechnet für $C_{18}H_{22}N_6O_6$ (358):		Gefunden:
N	23,46	23,48 % .

Butantricarbonsäurehydrazid und Benzoylchlorid. 0,5 g Hydrazid werden in 10 ccm Alkohol unter Zusatz von 5 ccm Natronlauge gelöst. Man fügt 3 Mol. Benzoylchlorid allmählich unter Umschütteln zu. Die Benzoylverbindung fällt als farbloser, voluminöser Körper aus. Sehr kleine, schwach anisotrope Nädelchen vom Schmp. 236° aus heißem Alkohol. Ausbeute fast quantitativ.

0,0920 g gaben 0,2079 g CO_2 und 0,0419 g H_2O.
0,1122 g „ 15,4 ccm N bei 24° und 752 mm.

Berechnet für $C_{28}H_{28}N_6O_6$ (544):		Gefunden:
C	61,76	61,63 %
H	5,14	5,09 „
N	15,44	15,23 „ .

Versuche zur Darstellung des Hydrazihydrazids.

In die siedende Lösung des Butantricarbonsäurehydrazids wurde nach und nach Jod eingetragen. Zuerst trat Entfärbung ein. Die Lösung wurde nach weiterem Zusatz von Jod mehrmals bis zum Verschwinden der dunklen Färbung eingeengt. Ein schwer löslicher Körper schied sich nicht aus. In der Lösung befand sich Diammoniumjodid und Butantricarbonsäure. Durch Schütteln mit Benzaldehyd wurde Benzaldazin vom Schmp. 93° abgeschieden. Beim Eindampfen des Filtrats krystallisierte Butantricarbonsäure vom Schmp. 119° aus.

Butantricarbonsäurehydrazidchlorhydrat.

1. Versuch: 1 g reines Butantricarbonsäurehydrazid wird mit 1 g konzentrierter Salzsäure verrieben. Unter starker Erwärmung tritt Lösung des Gemisches ein. Nach kurzem Stehen erstarrt die Flüssigkeit zu einem Gewirr von farblosen Krystallnädelchen. Schmp. 185°.

2. Versuch: 1 g Hydrazid wird in ganz absolutem Alkohol gelöst. In diese gut gekühlte Lösung leitet man trocknes Salzsäuregas bis zur Sättigung ein. Man trennt das ausgeschiedene Salz vom Alkohol und trocknet im Exsiccator. Schmelzpunkt ebenfalls 185°. Das Salz erscheint in schief abgebrochenen, schön ausgebildeten anisotropen Tafeln. Leicht löslich in Wasser, schwer löslich in absolutem Alkohol.

0,1031 g gaben 0,1285 g AgCl.

Berechnet für $C_7H_{19}N_6O_3Cl_3$:		Gefunden:
Cl	31,02	30,84 %.

Butantricarbonsäurehydrazidpikrat.

Man mischt eine alkoholische Lösung von 1 g Hydrazid mit 3,2 g Pikrinsäure in der Kälte. Nach einigem Stehen fällt das Salz in großen, schön gelben, langgestreckten, anisotropen zarten Nadeln aus. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol und Chloroform. Schmp. 185°.

0,0787 g gaben 16,6 ccm N bei 24° und 750 mm.

Berechnet für $C_{35}H_{25}N_{15}O_{24}$ (919):		Gefunden:
N	22,85	23,20 %.

Butantricarbonsäuretriazid.

5 g Hydrazid werden in etwas Wasser unter Zusatz von 10 g 20 prozent. Salzsäure gelöst. Zu der mit Äther überschichteten stark gekühlten Lösung wird eine Auflösung von 3,5 g Natriumnitrit in wenig Wasser allmählich getropft. Das Azid scheidet sich in Form von Öltropfen ab und wird durch Umrühren von dem Äther aufgenommen. Die ätherische Schicht wird von der wäßrigen getrennt, zweimal mit etwas Wasser gewaschen und über Glaubersalz getrocknet. Nach dem Abblasen der frisch bereiteten ätherischen Lösung bleibt das Azid als schwach gelb gefärbtes Öl zurück, das in der Flamme mit lautem Knall explodiert.

Butantricarbonsäureazid entwickelt in ätherischer Lösung schon unter 0° Stickstoff. Das ölige Azid erstarrt bei −10° noch nicht. Es zeigt einen äußerst stechenden, zu Tränen reizenden Geruch.

Butantricarbonsäuretrianilid. Eine frisch bereitete ätherische Azidlösung aus 3 g Hydrazid versetzt man, ohne sie mit Glaubersalz zu trocknen, mit 5 g frisch destilliertem Anilin. Dabei erwärmt sich die Mischung von selbst. Gleichzeitig tritt der Geruch nach Stickstoffwasserstoffsäure auf. Entwicklung von Kohlensäure oder Ammoniak läßt sich nicht nachweisen. Butantricarbonsäuretrianilid krystallisiert aus Äther beim Verdunsten in feinen anisotropen Nadeln vom Schmp. 217°. Löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform, unlöslich in Wasser und Benzol. Ausbeute 73%.

I. 0,0713 g gaben 6,4 ccm N bei 19° und 756 mm.
II. 0,0778 g „ 7,0 ccm N bei 18° „ 758 mm.

	Berechnet für $C_{25}H_{25}N_3O_3$ (415):	Gefunden: I.	II.
N	10,11	10,22	10,31 %.

Butantricarbonsäure-p-toluidid wird dem vorigen analog bereitet. Die Krystalle aus Alkohol erscheinen hier in gut ausgebildeten, glänzenden, dünnen, anisotropen Prismen bis zu 4 cm Länge. Schmp. 186°. Der Körper ist löslich in Äther, Alkohol und Aceton, unlöslich in Wasser.

0,0814 g gaben 0,2192 g CO_2 und 0,1060 g H_2O.
0,1230 g „ 10 ccm N bei 23° und 753 mm.

Berechnet für $C_{28}H_{31}N_3O_3$ (457):		Gefunden:
C	73,52	73,44 %
H	6,78	7,00 „
N	9,19	9,03 „ .

Die Bildung solcher Anilide gibt bei quantitativer Durchführung die Möglichkeit, auf die Ausbeuten an Azid aus dem Hydrazid zu schließen. Beim Aufbewahren der ätherischen Azidlösung verhindert aber das entstehende Isocyanat schließlich die alleinige Bildung der normalen Anilide. Denn die Base setzt sich in einer solchen Mischung nicht nur mit unverändertem Azid um, sondern vereinigt sich auch mit dem Isocyanat zu Harnstoffkörpern. Ein einmal entstandenes Gemisch von Anilid und Harnstoff war durch Lösungsmittel nicht zu trennen.

Butantricarbonsäureazid und Alkohol (Urethanbildung).

Butan-α-β,β-tricarbaminsäureester.

In die getrocknete, ätherische Lösung von Butantricarbonsäureazid aus 5 g Hydrazid gibt man einen Überschuß der berechneten Menge (3 Mol) absoluten Alkohol und kocht am Verdrängungsapparat etwa 2 Stunden auf dem Wasserbade bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung. Nach Abdunsten des Äthers hinterbleibt eine dicke, ölige Masse, die im Exsiccator nicht krystallin erstarrt. Auch bei langsamem Verdunsten des Äthers, ebenso durch Abkühlen in einer Kältemischung erhält man keine Krystalle. Der Stickstoffgehalt des getrockneten rohen Butantricarbaminsäureesters gab aber annähernde Werte. Das erhaltene Urethan löst sich leicht in Alkohol und Äther, auch in heißem Wasser. Ausbeute 78 %.

I. 0,1310 g gaben 15,0 ccm N bei 22° und 749 mm.
II. 0,2320 g „ 26,6 ccm N bei 23° „ 751 mm.

	Berechnet für $C_{13}H_{25}N_3O_6$ (319):	Gefunden: I.	II.
N	13,16	12,6	12,67 % .

Hydrolyse des Urethans mit konzentrierter Salzsäure.

α-Amino-β-ketobutanchlorhydrat, $C_2H_5.COCH_2NH_2.HCl$.

5 g Urethan werden mit der dreifachen Gewichtsmenge konzentrierter Salzsäure im Rohr 5 Stunden auf nur 80° er-

hitzt. Das Rohr enthält eine braune Flüssigkeit mit einem krystallinen Bodensatz von Salmiak. Beim Öffnen entweicht unter starkem Druck Kohlensäure. Der Inhalt wird durch Filtrieren über Glaswolle vom Salmiak getrennt und unter 10 mm Druck bei 40° eingedampft, der Rückstand in wenig Wasser gelöst und mit Äther von etwas Salmiak getrennt. Der ätherische Auszug liefert beim Eindampfen zur Trockne einen fast farblosen Körper, das salzsaure Salz des α-Amido-β-ketobutans. Nach völligem Trocknen im Exsiccator wird dieses äußerst hygroskopische Salz durch Waschen mit absolutem Alkohol und Äther gereinigt. Sein Schmp. 150° stimmt mit dem in der Literatur angegebenen überein.[1]) Ausbeute 90 %.

Versetzt man das Chlorhydrat mit Alkali, so entsteht der charakteristische fischartige Geruch der Methyläthylketonaminbase. Dieselbe wurde mit Äther aufgenommen.

Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels hinterbleibt die Base als Öl. Auf Zusatz von verdünnter Salzsäure wird das beschriebene Chlorhydrat vom Schmp. 150° zurückerhalten.

5 g Urethan gaben nach der Hydrolyse 1,55 g NH_4Cl; berechnet: 1,66 g = 2 Mol NH_4Cl auf 1 Mol Urethan.

α-Amido-β-ketobutanpikrat,

$CH_2(NH_2) . CO . CH_2 . CH_3 . C_6H_2(NO_2)_3 . OH.$

Konzentrierte wäßrige Lösungen von salzsaurem Methyläthylketonamin (1 Mol) und 1 Mol Pikrinsäure werden zusammengegossen. Schon nach kurzer Zeit fallen feine, glänzend gelbe Krystalle aus. Aus heißem Wasser erhält man dünne, gelbe verwachsene anisotrope Prismen, die bei 241° schmelzen. Löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Chloroform, schwer löslich in Äther.

0,1440 g gaben 0,1994 g CO_2 und 0,0506 g H_2O.
0,0295 g „ 5 ccm N bei 30° und 755 mm.

Berechnet für $C_{10}H_{12}N_4O_8$ (316):		Gefunden:
C	37,97	37,77 %
H	3,79	3,90 „
N	17,72	17,93 „ .

[1]) Ber. 37, II, 2478 (1904).

Dasselbe Pikrat wird aus der ätherischen Lösung der freien Base mit Pikrinsäure gefällt.

Isocyanat aus Butantricarbonsäureazid.

I. Verkochen des Azids in Äther. Die aus 5 g Butantricarbonsäurehydrazid gewonnene getrocknete ätherische Azidlösung kocht man am Verdrängungsapparat etwa 10 Stunden auf dem Wasserbad. Erhalten 1300 ccm N_2. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird der Äther allmählich abdestilliert. In dem Augenblick, wo die letzten Reste Äther übergehen, wurden noch 40 ccm aufgefangen. Kleine Teile Azid bleiben trotzdem zurück. Denn als der ölige Rückstand zum Zweck der Destillation weiter erhitzt wurde, erfolgte Explosion unter Verkohlung der Substanz.

II. Verkochen des Azids in Benzol. Die ätherische, getrocknete Azidlösung aus 5 g Butantricarbonsäurehydrazid wurde mit 70 ccm Benzol versetzt, der Äther langsam abgetrieben und die benzolische Lösung am Verdrängungsapparat weiter verkocht, bis die Stickstoffentwicklung beendet war. Nach dem Abdestillieren des Benzols hinterbleibt das rohe Isocyanat als dickes Öl. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, mischbar mit Äther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff.

Addition von Anilin an das Isocyanat der Butantricarbonsäure (Butenyltriphenylharnstoff).

5 g Butantricarbonsäurehydrazid werden wie oben beschrieben diazotiert und in Benzol verkocht. Nach Beendigung der Gasentwicklung wird die berechnete Menge Anilin zugegeben, das Benzol hierauf abdestilliert, der noch ölige Rückstand in absolutem Alkohol gelöst und unter guter Kühlung tropfenweise mit Wasser unter Umrühren bis zur eben eintretenden Trübung versetzt. Nach einiger Zeit scheidet sich der Harnstoff in Flocken aus, welche aus gelblichen zusammengebackenen kleinen Täfelchen bestehen. Zur Reinigung werden dieselben mehrmals in absolutem Alkohol aufgenommen und durch Zusatz von wenig Wasser gefällt. Schmp. 225°. Löslich in Alkohol, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, unlöslich in Wasser. Beim Aufbewahren wird die Verbindung gelb.

0,1420 g gaben 0,3393 g CO_2 und 0,0771 g H_2O.
0,1110 g „ 17,9 ccm N bei 23° und 754 mm.

Berechnet für $C_{25}H_{28}N_6O_3$ (460):		Gefunden:
C	65,21	65,10 %
H	6,08	6,06 „
N	18,26	17,95 „.

Hydrolyse des Butenyltriphenylharnstoffs.

5 g wurden mit 15 ccm konzentrierter Salzsäure im Rohr 5 Stunden auf 90° erhitzt. Beim Öffnen entweicht Kohlensäure, Salmiak hatte sich abgeschieden. Das Filtrat wurde im Vakuum eingedampft, worauf eine Salzmasse zurückblieb. Dieselbe bestand aus einem Gemisch von salzsaurem Anilin und salzsaurem Ketonamin, welch letzteres durch viel Äther ausgezogen werden kann. Das aus dem wie oben beschrieben weiter gewonnene Chlorhydrat wurde in das Pikrat übergeführt, das denselben Schmp. 241° zeigte, wie das aus dem Urethan erhaltene Salz.

Darstellung von α-Amido-β-ketobutan unmittelbar aus dem Azid.

Die ätherische Lösung von Butantricarbonsäureazid aus 5 g Hydrazid wurde bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb das zurückbleibende Öl noch 2 Tage an der Luft stehen. Dabei entwickelte sich Kohlensäure unter Bildung eines festen Körpers[1]), der aus alkoholischer Lösung ausfällt. Die Substanz wurde in 10 % Natronlauge gelöst und erwärmt. Ammoniak entweicht, gleichzeitig tritt der typische Geruch der Ketonaminbase auf. Die alkalische Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt und darauf das beschriebene Pikrat des Ketonamins gefällt.

[1]) Vgl. Anm. 1 S. 183.

Über die stufenweise Oxydation des Citronellols und Geraniols.

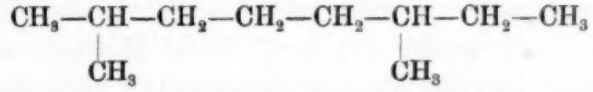
Von

A. Kötz und **Th. Steche.**

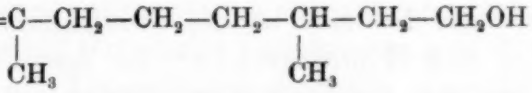
(Aus dem Technologisch-chemischen Institut der Universität Göttingen.)

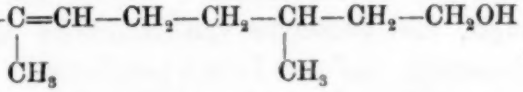
(Eingegangen am 14. November 1923.)

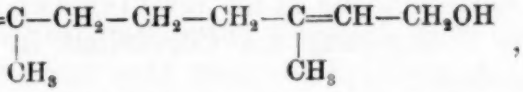
Die Konstitution der beiden aliphatischen Terpenalkohole Citronellol, $C_{10}H_{20}O$ und Geraniol, $C_{10}H_{18}O$, die sich vom 2,6-Dimethyloctan,

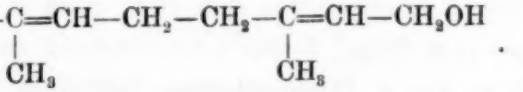


ableiten lassen, ist noch nicht restlos aufgeklärt. Die Stellung der Hydroxylgruppe und der einen Doppelbindung des Geraniols sind mit Sicherheit festgelegt; über die Stellung der anderen Doppelbindung steht die Entscheidung noch aus zwischen den Formeln I und II für das Citronellol und III und IV für das Geraniol:

I. 

II. 

III. 

IV. 

Nach einem Vorschlage von Semmler bezeichnet man in Anlehnung an zwei cyclische Terpene mit entsprechender Lage der Doppelbindung die den Formeln I und III entsprechenden Formen als Limonenform, die anderen als Terpinolenform.

Der Grund der Unsicherheit liegt darin, daß die zur Feststellung der Lage der Doppelbindung angewendeten Methoden voneinander abweichende Ergebnisse zeitigten. Auf das Citronellol und den ihm entsprechenden Aldehyd, das Citronellal, sind bis jetzt folgende Methoden angewendet worden:

1. Die älteste Methode ist die Oxydation nach Tiemann und Semmler.[1]) Sie besteht darin, daß man eine einprozentige wäßrige Kaliumpermanganatlösung in derartiger Menge einwirken läßt, daß auf jede Doppelbindung ein Atom nascierender Sauerstoff entfällt. Die sirupartigen Oxydationsprodukte werden dann mit Chromsäuregemisch zu Ketonen und Säuren oxydiert. Diese Methode hat immer Aceton neben den Oxydationsprodukten der anderen sieben Kohlenstoffatome ergeben. Dieser Befund deutet auf das Vorliegen der Terpinolenform.

2. Die zweite Methode ist die vorsichtige Oxydation mit Kaliumpermanganat zu mehrwertigen Alkoholen; diese werden isoliert und dann weiter oxydiert. Diese Methode wurde zuerst von Wallach[2]) auf das Reuniol angewendet; endgültige Schlüsse konnten aus diesen Beobachtungen nicht gezogen werden, da damals die Identität des Reuniols mit dem Citronellol noch nicht feststand. Später ist diese Methode von Harries und Schauwecker[3]) auf das Citronellalacetal angewendet worden; die Ergebnisse deuten auf das Vorhandensein der Limonenform.

3. Die dritte Methode ist die Ozonisation. Die Versuche von Harries und Himmelmann[4]) an dem Citronellol, dem Citronellal und der Citronellasäure deuten auf Gemische der beiden Formen, die Versuche von Harries und Comberg[5]) am Citronellalacetal auf die Limonenform.

4. Die vierte Methode ist die von Tiemann und Schmidt[6]) durchgeführte Umlagerung des Citronellals in den cyclischen Alkohol Isopulegol:

---

[1]) Ber. **28**, 2129 (1895).

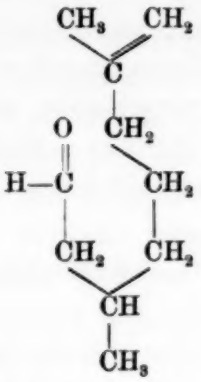
[2]) Nachr. d. Ges. d. Wissenschaften, Göttingen 1896, III (Chem. Zentralbl. **1896**, I, 809).

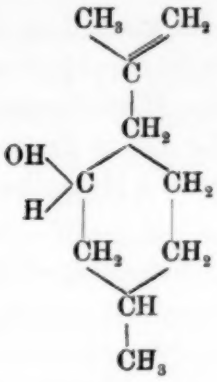
[3]) Ber. **34**, 2981 (1901).

[4]) Ber. **41**, 2187 (1908).

[5]) Ann. Chem. **410**, 40 (1915).

[6]) Ber. **29**, 913 (1896).

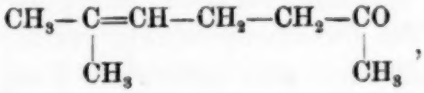




Dieser Vorgang ist nur durch die Annahme der Limonenform zu erklären.

Auf das Geraniol und den ihm entsprechenden Aldehyd, das Citral, sind bis jetzt folgende Methoden angewendet worden: Die Oxydation nach Tiemann und Semmler hat genau wie beim Citronellol Aceton ergeben und deutet also auf das Vorliegen der Terpinolenform. Die Ozonisation ist von Harries und Himmelmann[1]) am Citral durchgeführt worden; die Ergebnisse deuten auf das Vorliegen der Terpinolenform. Das krystallisierte, bei 70—71° schmelzende Tetrabromid des Geraniols und das von Prileschajew[2]) durch Einwirkung von Benzopersäure dargestellte Geraniolmonoxyd und Geranioldioxyd sind bis jetzt zur Konstitutionsaufklärung nicht herangezogen worden.

Vor einigen Jahren hat Verley[3]) eine Arbeit veröffentlicht, in der er auf Grund der Beziehungen zum Methylheptenon dem Geraniol die Limonenform zuerteilt. Das Methylheptenon,



kann durch Abbau aus dem Geraniol und Citral erhalten werden; andererseits geht auch die Synthese beider Stoffe vom Methylheptenon aus. Für das synthetische Produkt hat Harries[4]) die oben angegebene Formel bewiesen; nach seinen An-

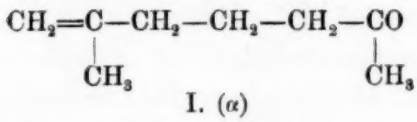
[1]) Ber. 40, 2823 (1907).

[2]) Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 44, 613 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 2091.

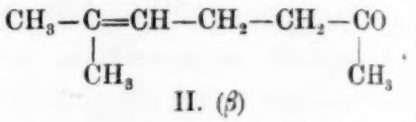
[3]) Bulletin [4] 25, 68 (1919).

[4]) Ber. 35, 1179 (1902).

gaben[1]) kommt auch dem natürlichen, aus Citral gewonnenen Produkt dieselbe Strukturformel zu. Demgegenüber hält Verley das natürliche Methylheptenon für verschieden von dem synthetischen. Er nennt das natürliche Produkt α-Methylheptenon, das synthetische β-Methylheptenon und teilt ihnen die Formeln I und II zu:



I. (α)



II. (β)

Nach seinen Angaben siedet das α-Methylheptenon bei 168°, das β-Methylheptenon bei 173°. Die in der Literatur vorhandenen Angaben über den Siedepunkt des aus ätherischen Ölen gewonnenen Methylheptenons schwanken aber zwischen beiden Zahlen, daher kann die Verleysche Annahme, daß das natürliche Methylheptenon die α-Form besäße, noch nicht als bewiesen gelten.

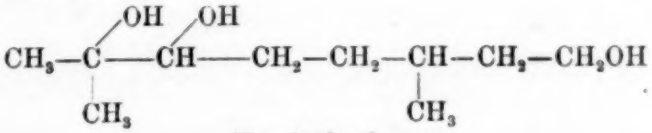
Nachdem also von Verley die Frage nach der Konstitution der beiden aliphatischen Terpenalkohole wieder aufgerollt war, gingen wir daran, zur Lösung dieses Problems einen direkten Weg zu versuchen. Wenn man die oben angeführten, auf das Citronellol angewendeten Methoden überblickt, so findet man, daß die Kaliumpermanganatoxydation, die Ozonisation und die Umlagerung auf die Limonenform deuten, und nur die Oxydation nach Tiemann und Semmler auf die Terpinolenform. Dies brachte uns auf den Gedanken, ob vielleicht bei der letzteren eine Umlagerung der Doppelbindung stattfinden könnte, zumal da diese Methode ziemlich energisch ist und bei ihr keine Isolierung der Zwischenprodukte stattfindet. Ein Zweifel an dieser Methode warf aber sofort die Frage nach der Konstitution des Geraniols auf, da dessen Formel nur auf die Ergebnisse der Oxydation nach Tiemann und Semmler gegründet ist. Denn ebensowenig wie die Verleyschen Untersuchungen am Methylheptenon lassen die Harriesschen Untersuchungen am Citral einen sicheren Schluß auf die Formel des Geraniols zu, denn das Citral kommt in zwei schwierig zu unterscheidenden Modifikationen (Citral a und b) vor, deren Verhältnis zum Geraniol noch nicht feststeht.

[1]) Ann. Chem. **330**, 218 (1904).

Für unsere Untersuchungen wählten wir den Weg der vorsichtigen, stufenweisen Oxydation der Doppelbindungen des Citronellols und Geraniols. Wir stellten zunächst die mehrwertigen Alkohole her, die durch Addition von je zwei Hydroxylgruppen an die Doppelbindungen entstehen. Diese wurden isoliert und oxydativ abgebaut. An Methoden wendeten wir möglichst milde und bei niedrigen Temperaturen verlaufende an: die Oxydation mit eiskalter, wäßriger Kaliumpermanganatlösung, die Oxydation mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung nach Sachs[1]) und die Oxydation mit Benzopersäure nach Prileschajew.[2])

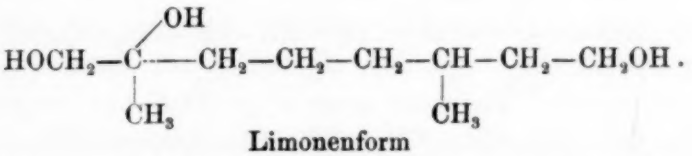
Versuche am Citronellol.

Das erste Produkt der Oxydation des Citronellols ist das Dioxycitronellol:



Terpinolenform

oder:

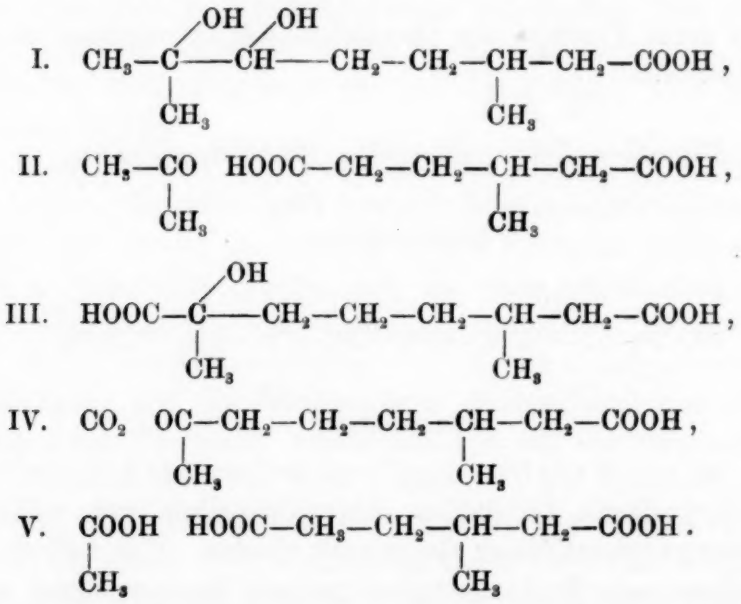


Limonenform

Es ist von Markownikoff und Reformatzky[3]) und von Wallach[4]) durch Oxydation des Citronellols mit wäßriger Kaliumpermanganatlösung dargestellt worden. Wir stellten das noch unbekannte Oxidocitronellol mittels Benzopersäure nach Prileschajew dar und hydratisierten diesen Stoff zum Dioxycitronellol, um festzustellen, ob es mit dem mittels Kaliumpermanganat dargestellten Stoff identisch sei oder ob durch das bei der Permanganatoxydation freiwerdende Alkali eine Verschiebung der Doppelbindung eingetreten sei. Diese Entscheidung erreichten wir durch Untersuchung des Verhaltens der beiden Stoffe bei der Weiteroxydation.

[1]) Ber. **34**, 500 (1901).
[2]) Ber. **42**, 4811 (1909).
[3]) Dies. Journ. [2] **48**, 304 (1893).
[4]) Nachr. d. Ges. d. Wiss., Göttingen 1896, III.

Bei der Oxydation der Terpinolenform wird zunächst die primäre Hydroxylgruppe oxydiert, es entsteht die 2,6-Dimethyl-2,3-dioxycaprylsäure (I). Dann wird die Bindung zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 3 aufgespalten und es entstehen Aceton und β-Methyladipinsäure (II). Bei der Oxydation der Limonenform entsteht zuerst durch Oxydation der beiden primären Hydroxylgruppen eine Dicarbonsäure, die α-Oxy-α,β'-dimethylkorksäure (III). Dann wird das Kohlenstoffatom 1 als CO_2 abgespalten und es entsteht die β-Methyl-ε-acetylcapronsäure (IV), die bei weiterer Oxydation nach den Untersuchungen von Wagner[1]) über die Spaltung der Methylketone in Essigsäure und β-Methyladipinsäure (V) übergehen muß.



Das Endprodukt der Oxydation ist also in beiden Fällen β-Methyladipinsäure, daneben entsteht aus der Terpinolenform Aceton, aus der Limonenform Kohlendioxyd und Essigsäure. Da aber Aceton bei einer energischen Oxydation ebenfalls in Kohlendioxyd und Essigsäure aufgespalten wird, so kann eine solche keine Aufklärung bringen, sondern alles kommt auf die Untersuchung der Zwischenprodukte an.

Den Weg dazu wiesen uns die Beobachtungen von Wallach. Dieser hatte bei der Oxydation seines Dioxyreuniols mit eis-

[1]) Dies. Journ. [2] **44**, 257 (1891).

kalter Kaliumpermanganatlösung eine wasserlösliche, sirupförmige Säure erhalten, die beim Erhitzen Ameisensäure abspaltete. Bei der Weiteroxydation dieser Säure mit Kaliumpermanganat in der Wärme entstanden Essigsäure und β-Methyladipinsäure. Wie schon erwähnt, konnte Wallach damals aus diesen Beobachtungen keine endgültigen Schlüsse auf die Konstitution des Citronellols ziehen. Auch Semmler führte in seinem bekannten Werke [1]) diese Beobachtungen an, ohne Folgerungen daraus zu ziehen.

Nach dem heutigen Stand unserer Kenntnisse lassen sich diese Beobachtungen zwanglos durch die Annahme erklären, daß die wasserlösliche, sirupförmige Säure die α-Oxy-α,β'-dimethylkorksäure (III) ist. Diese muß als Dicarbonsäure wasserlöslich, als α-Oxysäure zur Abspaltung von Ameisensäure befähigt sein und bei der energischen Oxydation in CO_2, Essigsäure und β-Methyladipinsäure zerfallen. Wir wandten also die Wallachsche Methode auf das mittels Benzopersäure dargestellte Dioxycitronellol an und erhielten eine den Angaben entsprechende Rohsäure in einer Menge von 77% des angewendeten Dioxycitronellols. Rein darstellen läßt sich die Säure nicht, da sie sich bei der Vakuumdestillation zersetzt und da sich auch ihr Silbersalz bei dem Versuch einer Umkrystallisation aus heißem Wasser zersetzte. Deshalb wurde die Ameisensäureabspaltung genau untersucht. Die Oxydimethylkorksäure (III) spaltet die Ameisensäure recht leicht ab, wahrscheinlich wegen der Häufung der Sauerstoffatome im Molekül und wohl hauptsächlich deshalb, weil die alkoholische Hydroxylgruppe am α-Kohlenstoffatom tertiär gebunden ist. Die Abspaltung findet mit geringer Geschwindigkeit schon bei Zimmertemperatur statt; durch mehrstündiges vorsichtiges Erhitzen im Vakuum auf 30° läßt sich die Ameisensäure überdestillieren. Das Vorliegen von Ameisensäure wurde außer durch den Geruch durch die reduzierende Wirkung auf Quecksilberchlorid und -oxyd nachgewiesen. Die bei der Abspaltung zunächst entstehende β-Methyl-ε-acetylcapronsäure (IV) wird auch beim Arbeiten im Vakuum und bei niedriger Temperatur zum größten Teil in hochmolekulare, harzartige Stoffe über-

[1]) Die ätherischen Öle I, 417 (1906).

geführt. Ein Semicarbazon konnte nicht erhalten werden; mit essigsaurem Phenylhydrazin bildeten sich aus 20 g Säure nur ganz wenige kleine Krystalle. Ein Versuch, aus der Säure III die Säure IV durch Oxydation mit Bleisuperoxyd nach Baeyer[1]) zu erhalten, führte auch nur zur Bildung verharzter Produkte.

Daß die β-Methyl-ε-acetylcapronsäure (IV) intermediär entsteht, geht aus den Produkten des oxydativen Abbaus hervor. Léser[2]) hat diese Säure auf anderem Wege dargestellt und durch ihr Semicarbazon vom Schmp. 141—142° charakterisiert. Bei der Oxydation mit Chromsäure[3]) erhielt er Essigsäure und β-Methyladipinsäure (V), dasselbe erhielt Wallach bei der Oxydation seines Dioxyreuniols. Um ganz sicher zu gehen, oxydierten wir das mittels Benzopersäure dargestellte Dioxycitronellol mit Chromsäure und fanden dasselbe Ergebnis, außerdem aber etwas Aceton.

Versuche am Geraniol.

Von den Stoffen, die durch Anlagerung von Sauerstoff an die Doppelbindungen des Geraniols entstehen, sind nur das von Prileschajew mittels Benzopersäure dargestellte Geraniolmonoxyd und Geranioldioxyd bekannt. Wir versuchten nun, mittels Kaliumpermanganats mehrwertige Alkohole aus dem Geraniol darzustellen. Tiemann und Semmler[4]) hatten beobachtet, daß bei der Oxydation mit wäßrigem Kaliumpermanganat nur sirupöse Stoffe entstehen, aus denen sich nichts Einheitliches isolieren läßt. Wir führten daher die Oxydation in Acetonlösung nach Sachs[5]) durch; das Ergebnis war nicht besser. Die Untersuchung des Sirups ergab neben neutralen auch saure Bestandteile; diese konnten durch Oxydation der primären Hydroxylgruppe des Geraniols entstanden sein. Wir schützten daher die Hydroxylgruppe, indem wir vom Geranylacetat ausgingen und erhielten einen schwach braunen Sirup, aus dem sich bald Krystalle ausschieden. Die Darstellung des Stoffes gelang erst dann in befriedigender

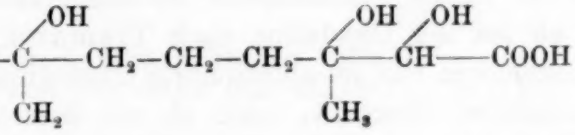
[1]) Ber. **29**, 1909 (1896).
[2]) Bulletin [3] **23**, 373 (1900).
[3]) Bulletin [3] **25**, 196 (1901).
[4]) Ber. **28**, 2130 (1895).
[5]) Ber. **34**, 500 (1901).

Weise, als das Dichloräthylen zur Extraktion der wäßrigen Lösung benutzt wurde, denn der Stoff löst sich außerordentlich leicht in Wasser und sehr schwer in Äther. Der reine Stoff bildet prächtige Krystalle vom Schmp. 106—106,5°; die Ausbeute beträgt 55—60% der Theorie.

Die Analyse ergab Werte, die nicht auf ein Monoacetat eines fünfwertigen Alkohols paßten, sondern auf einen Stoff, der die Atome eines Moleküls Wasser weniger enthielt. Er mußte also einen Oxydring enthalten. Dieses Oxidodioxygeranylacetat wurde nun zu einem ebenfalls gut krystallisierenden Stoff vom Schmp. 99° verseift, der nach den Ergebnissen der Analyse ein Oxidodioxygeraniol ist.

Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß das Tetraoxygeraniol $C_{10}H_{17}(OH)_5$ nicht existenzfähig ist, sondern sofort unter Bildung eines Oxydringes die Elemente eines Moleküls Wasser abspaltet. Dasselbe hat auch Prileschajew[1]) bei der Hydratation seines Geranioldioxyds beobachtet. Er konnte zwei krystallinische Stoffe von der Formel $C_{10}H_{20}O_4$ mit den Schmelzpunkten 145—146° und 163—164° isolieren. Daß diese Stoffe mit unserem Oxidodioxygeraniol vom Schmp. 99° nicht identisch sind, ist durchaus erklärlich, denn die Hydratation des Geranioldioxyds wird in saurer Lösung durchgeführt, während die Reaktion bei der Permanganatreaktion immer alkalisch ist. Für die verschiedenen Oxidodioxygeraniole sind zahlreiche Formeln möglich; die Untersuchung dieser Isomerieverhältnisse lag außerhalb des Rahmens der vorliegenden Arbeit.

Die Weiteroxydation des Geraniols wurde in der gleichen Weise wie bei dem Citronellol durch berechnete Mengen eiskalter, einprozentiger, wäßriger Kaliumpermanganatlösung vorgenommen und so wurde die bisher unbekannte Trioxy-(2,6,7)-dimethyl-(2,6)-korksäure (VI) erhalten. Diese Säure wurde dar-

VI. 

gestellt erstens aus dem nach Sachs gewonnenen Oxidodioxygeraniol, zweitens aus dem Prileschajewschen Geranioldioxyd,

[1]) Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 44, 617 (1912).

drittens aus dem Geraniol direkt mit 6 Atomen nascierenden Sauerstoffs, während bei der Oxydation nach Tiemann und Semmler nur 2 Atome Sauerstoff mittels Kaliumpermanganats zur Einwirkung gebracht werden. In allen drei Fällen wurden dieselben Beobachtungen gemacht, die den bei der Oxydation des Citronellols erhaltenen sehr ähnlich sind. Die Säure VI ist noch viel unbeständiger als die Säure III. Schon beim Ansäuern der wäßrigen Lösung tritt der Geruch nach Ameisensäure auf, die isolierte Säure riecht dauernd danach, und die Destillation der Ameisensäure im Vakuum verläuft bei gleicher Temperatur mit viel größerer Geschwindigkeit. Bei der Abspaltung findet ebenso wie beim Citronellol eine starke Verharzung statt. Die Bildung eines Semicarbazons gelang nicht; dagegen ließ sich ein Phenylhydrazon in etwas größerer Menge gewinnen. Es zeigte in allen drei Fällen nach einmaliger Umkrystallisation aus Pyridin den Schmp. 166—167°. Zu mehrmaliger Umkrystallisation und zur Analyse reichte die Menge nicht aus.

Es ist uns also nicht möglich gewesen, die sauren Zwischenprodukte der Oxydation des Citronellols und Geraniols einwandfrei nachzuweisen, infolge der großen Veränderlichkeit dieser Stoffe. Dagegen haben wir in der Ameisensäure ein Abbauprodukt mit Sicherheit feststellen können, das nur aus der Limonenform und niemals aus der Terpinolenform entstanden sein kann. Dadurch wird bewiesen, daß nicht nur das Citronellol, bei dem diese Frage schon von Harries geklärt wurde, mindestens zu einem Teile in der Limonenform vorliegt, sondern auch das Geraniol, dem man bisher die reine Terpinolenform zuschrieb. Offen bleibt noch die Frage, ob die beiden Stoffe aus einem Gemische der beiden Formen oder nur aus der reinen Limonenform bestehen, und als Folgerung daraus, ob bei der Oxydation nach Tiemann und Semmler die Limonenform nur in unbeachtete Oxydationsprodukte (CO_2 und Essigsäure) übergeht, oder ob sie sich teilweise in die Terpinolenform umwandelt. Wir sind damit beschäftigt, festzustellen, ob diese Fragen durch einen quantitativen Ausbau unserer Methode der Lösung näher gebracht werden können und bitten daher, uns dieses Gebiet noch einige Zeit zu überlassen.

Versuche.

Die Ausgangsmaterialien erhielten wir von der Firma Heine & Co., Akt.-Ges., in Leipzig, der wir für die liebenswürdige Überlassung zu bestem Dank verpflichtet sind. Sie stammten alle aus dem Java-Citronellöl. Das Geraniol war daraus mit Hilfe der Chlorcalciumverbindung isoliert worden. Das Geranylacetat war aus diesem Geraniol durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat dargestellt worden. Das Citronellol war aus dem vom Geraniol befreiten Öl mit Hilfe des sauren Phtalsäureesters isoliert und gereinigt worden. Da ein solches Produkt immer noch Geraniol enthält, wurde es davon nach Wallach[1]) durch sechsstündiges Erhitzen mit Wasser auf 240—250° befreit.

I. Versuche mit Citronellol.

Die Darstellung der Benzopersäurelösung.

Die Darstellung des Dioxycitronellols geschah nach der Benzopersäuremethode von Prileschajew.[2]) Da die Angaben im Zentralblatt[3]) über die Darstellung der Benzopersäure aus Benzoylsuperoxyd nicht ausführlich genug sind, um vor Mißerfolgen infolge der leichten Zersetzlichkeit des Natriumperbenzoats zu schützen, und da die russische Originalliteratur heutzutage schwieriger zugänglich ist, geben wir unsere Arbeitsweise ausführlich an.

100 g Benzoylsuperoxyd werden in 400 ccm Äther suspendiert und in einer Kältemischung auf −12—15° abgekühlt. Hierzu fügt man in einem langsamen Gusse unter dauerndem Schütteln eine Natriumäthylatlösung, die man durch Auflösen von 10 g Natrium in 180 ccm absolutem Alkohol hergestellt und ebenfalls auf etwa −10° abgekühlt hat.[4]) Nachdem man

[1]) Nachr. d. Ges. d. Wiss., Göttingen 1896, III.

[2]) Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 42, 1395—1398 (1910); 44, 613 bis 622 (1912).

[3]) Chem. Zentralbl. 1911, I, 1279.

[4]) Die Konzentration der Natriumäthylatlösung ist für das Gelingen des Versuches von entscheidender Bedeutung. Es wurde mehrmals beobachtet, daß der bei der Umsetzung entstehende Brei von Natriumperbenzoat zu einer festen Masse zusammenbackte und lebhaft Sauerstoff

den entstandenen halbfesten Brei von Natriumperbenzoat einige Minuten geschüttelt hat, spült man ihn mit eiskaltem Wasser in einen Scheidetrichter und löst ihn dort in wenig Wasser auf. Die wäßrige Lösung wird vom Äther getrennt und zur Entfernung des Benzoesäureäthylesters noch einmal ausgeäthert. Dann wird sie in der Kältemischung wieder abgekühlt und mit einer eiskalten Lösung von 25 g H_2SO_4 in 100 g Wasser versetzt. Alle diese Operationen müssen schnell aufeinander folgen, denn das Natriumperbenzoat ist sehr zersetzlich.[1]) Der Hauptteil der Benzopersäure scheidet sich ölig ab, wird im Scheidetrichter abgetrennt, mit etwa der gleichen Menge Chloroform versetzt und in die Kältemischung gestellt. Die wäßrige Lösung wird zwei- bis dreimal mit Chloroform ausgezogen. Alle Chloroformlösungen werden vereinigt und zur Entfernung der Reste der Schwefelsäure einmal mit Wasser ausgewaschen. Eine Trocknung der Benzopersäurelösung ist nicht notwendig.[2])

1 ccm der Lösung wird mit etwa 10 ccm verdünnter Schwefelsäure und einigen Tropfen Jodkaliumlösung versetzt und mit n/10-$Na_2S_2O_3$-Lösung bis zur Entfärbung titriert. Die Pipette muß einmal mit Chloroform nachgespült werden. 1 ccm n/10-$Na_2S_2O_3$-Lösung entspricht 0,0008 g aktivem Sauerstoff. Die Ausbeute an aktivem Sauerstoff beträgt 4,5—5,5 g (68 bis 83% der Theorie).

Oxidocitronellol.

Eine dem aktiven Sauerstoff der Benzopersäurelösung genau entsprechende Menge Citronellol wird in der zehnfachen Menge Chloroform gelöst, auf 0° abgekühlt und zu der ebenfalls auf 0° abgekühlten Lösung der Benzopersäure gegeben. Das Reaktionsgemisch wird öfters umgeschüttelt, darauf 12 Stunden stehen gelassen und dann darauf geprüft, ob es aus Jodkaliumlösung noch Jod frei macht. Ist dies nicht mehr der Fall, so

---

entwickelte, wobei der Äther innerhalb der Kältemischung ins Sieden kommen konnte. Prileschajew hat festgestellt [Journ. der russ. phys. chem. Ges. 43, 609, Fußnote (1911)], daß diese Erscheinung ihren Grund nur in einer zu hohen Konzentration der Natriumäthylatlösung hat.

[1]) Baeyer u. Villiger, Ber. 33, 1575 (1900).

[2]) Prileschajew, Journ. der russ. phys.-chem. Ges. 42, 1398, Fußnote (1910).

wird so viel gesättigte wäßrige Kalilauge hinzugefügt, bis die Lösung auf Lackmus gerade alkalisch reagiert. Das ausgeschiedene Kaliumbenzoat wird abfiltriert und mit Chloroform ausgewaschen. Aus dem Filtrat wird der wäßrige Teil abgetrennt, der Chloroformteil mit Natriumsulfat getrocknet, das Chloroform abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktioniert. Die Ausbeute an Rohprodukt ist quantitativ, an reinem Produkt mindestens 90 prozentig.

Das Oxidocitronellol ist ein farbloses, etwas dickflüssiges, nur wenig in Wasser lösliches Öl.

$Kp._{13} = 139—140°$. $d_4^{20} = 0{,}9439$. $n_D^{20} = 1{,}45519$.

	Berechnet:	Gefunden:
Molekularrefraktion	49,346	49,519.

0,0809 g gaben 0,2063 g CO_2 und 0,0854 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{20}O_2$:		Gefunden:
C	69,71	69,57 %
H	11,71	11,81 „ .

Dioxycitronellol.

Das Oxidocitronellol wird mit der 5 fachen Menge Wasser und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure geschüttelt. Die Hydratation findet unter deutlicher Wärmeentwicklung statt und ist in etwa 10 Minuten beendet. Die Lösung wird alkalisch gemacht, mit Chloroform ausgezogen und das Dioxycitronellol nach dem Abdunsten des Chloroforms im Vakuum fraktioniert. Es ist ein farbloses, sehr dickflüssiges, in Wasser mäßig lösliches Öl.

$Kp._{13} = 188—189°$. $d_4^{20} = 1{,}0336$. $n_D^{20} = 1{,}48766$.

	Berechnet:	Gefunden:
Molekularrefraktion	52,952	52,995.

0,1050 g gaben 0,2435 g CO_2 und 0,1101 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{22}O_3$:		Gefunden:
C	63,10	63,26 %
H	11,66	11,73 „ .

Wallach[1]) gibt den $Kp._{20}$ zu 195° an, Markownikoff und Reformatzky[2]) die d_0^{20} zu 1,0343.

---

[1]) Nachr. d. Ges. d. Wiss., Göttingen 1896, III.

[2]) Dies. Journ. [2] 48, 304 (1893).

Oxydation des Dioxycitronellols mit Kaliumpermanganat.

17 g Dioxycitronellol wurden in 100 g Wasser verrührt, auf 0° abgekühlt und zu einer ebenfalls auf 0° abgekühlten Lösung von 42 g $KMnO_4$ und 25 g KOH in 4200 g Wasser gegeben. Die Reaktion begann sofort. In der ersten halben Stunde wurde oft umgerührt, dann wurde die Lösung 12 Stunden sich selbst überlassen. Darauf wurde sie eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, damit sich der Manganschlamm zusammenballte. Er wurde abfiltriert, mit Sodalösung erwärmt und mit warmem Wasser ausgewaschen. Das Gesamtfiltrat wurde unter Einleiten von CO_2 im offenen Gefäß auf etwa 100 ccm eingeengt und ausgeäthert. Es wurden 3,1 g nicht angegriffenes, neutrales Öl erhalten.

Die wäßrige Lösung wurde vorsichtig mit einer Lösung von 50 g H_2SO_4 in 100 g Wasser angesäuert; dabei blieb die Lösung klar. Dann wurde ausgeäthert. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Natriumsulfat und dem Abdestillieren des Äthers blieben 13,1 g einer schwach braunen Flüssigkeit zurück.

Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck wurde ein Destillat erhalten, dessen Geruch und saure Reaktion auf Ameisensäure deutete. Der Rückstand zersetzte sich vollständig. Beim Erwärmen des Destillats mit Quecksilberchloridlösung auf 40—50° trat nach einigen Minuten ein weißer Niederschlag auf, der beim Übergießen mit NH_3 schwarz wurde. Beim Erwärmen mit Quecksilberoxyd trat eine graue, schwammige Abscheidung von metallischem Hg ein.

Durch mehrstündiges, vorsichtiges Erhitzen auf höchstens 30° ließ sich die Ameisensäure im Vakuum übertreiben und im Destillat auf die angegebene Weise nachweisen. Der Rückstand war ein dunkelbraunes, in Wasser unlösliches, sehr dickflüssiges, saures Öl. Ein Semicarbazon konnte nicht erhalten werden. Mit essigsaurem Phenylhydrazin bildeten sich einige wenige Krystalle, deren Menge zur Reindarstellung nicht ausreichte.

Oxydation des Dioxycitronellols mit Chromsäure.

35 g Oxidocitronellol wurden mit 150 ccm Wasser und 1 ccm verdünnter H_2SO_4 hydratisiert. Nach erfolgter Abkühlung wurde die Lösung mit einer Lösung von 50 g $K_2Cr_2O_7$ und 67 g H_2SO_4 in 225 g Wasser versetzt. Das Gemisch wurde 2 Stunden stehen gelassen und dann noch eine Stunde auf dem Wasserbade unter dem Rückflußkühler erhitzt. Darauf wurde die überschüssige Chromsäure mit Natriumbisulfit reduziert und die flüchtigen Oxydationsprodukte mit Wasserdampf übergetrieben. Im Destillationswasser wurde Essigsäure mittels der Kakodylreaktion nachgewiesen. Die Prüfung auf Aceton mit Natronlauge und Brom gab ein positives Ergebnis.

Die aus dem Destillationsrückstand ausgeätherten Stoffe wurden im Vakuum fraktioniert. Die zwischen 190 und 210° (14 mm) übergehende Fraktion erstarrte krystallinisch. Nach dem Umkrystallisieren schmolz sie bei 86°. Zur Analyse kam das Silbersalz der Säure.

0,1893 g gaben 0,1552 g CO_2, 0,0479 g H_2O und 0,1089 g Ag.

Berechnet für $C_7H_{10}O_4Ag_2$:		Gefunden:
C	22,47	22,37 %
H	2,70	2,83 „
Ag	57,70	57,53 „ .

Schmelzpunkt und Analyse stimmen auf β-Methyladipinsäure. Es wurden 13 g erhalten, das sind 40 % der Theorie.

II. Versuche mit Geraniol.

Die Oxydation des Geranylacetats mit $KMnO_4$ in Acetonlösung.

Käufliches Aceton wird mit Chlorcalcium getrocknet und dann über $KMnO_4$ (20 g auf das Liter) destilliert. Das Trocknen vor der Destillation ist nötig, weil feuchtes Aceton von $KMnO_4$ in der Wärme angegriffen wird.

Zu einer Mischung von 25 g Geranylacetat, 100 g Aceton und 20 g Wasser wird eine Lösung von 30 g $KMnO_4$ in 1100 ccm Aceton und 100 ccm Wasser langsam zutropfen gelassen. Dabei wird mit Eis gekühlt, kräftig gerührt und ein starker CO_2-Strom eingeleitet. Die Temperatur soll nicht über

+5° steigen. Das $KMnO_4$ wird ziemlich schnell entfärbt, die Oxydation nimmt 3—4 Stunden Zeit in Anspruch. Nach Beendigung der Oxydation wird der Manganschlamm abfiltriert und gut mit warmem Aceton und warmem Wasser ausgewaschen. Das Aceton wird abdestilliert, das unangegriffene Geranylacetat durch Ausziehen mit Petroläther entfernt, die zurückbleibende Lösung mindestens fünfmal mit Dichloräthylen ausgezogen. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels scheiden sich bald aus dem braunen Rückstand die Krystalle des Oxidodioxygeranylacetats ab. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt etwa 20 g.

Die Reinigung des Stoffes geschieht durch Lösen in möglichst wenig siedendem Methylalkohol und Ausfällen mit Äther. Nach zweimaliger Umfällung bleibt der Schmelzpunkt konstant auf 106—106,5°. Die Krystalle können bei langsamer Krystallisation eine Länge bis zu 1 cm erreichen. Aus den zähflüssigen braunen Rückständen scheiden sich noch während langer Zeit Krystalle aus, die sich als identisch mit dem Oxidodioxygeranylacetat erweisen. Die Ausbeute an reinem Stoff beträgt 13—15 g.

Das Oxidodioxygeranylacetat ist sehr leicht in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol, Aceton und allen chlorhaltigen Lösungsmitteln löslich. Es löst sich schwer in Äther und gar nicht in Petroläther.

I. 0,1443 g gaben 0,3085 g CO_2 und 0,1163 g H_2O.
II. 0,1271 g „ 0,2719 g CO_2 „ 0,1033 g H_2O.

	Berechnet für		Gefunden:	
	$C_{12}H_{22}O_5$:	$C_{12}H_{24}O_6$:	I.	II.
C	58,50	54,51	58,33	58,36 %
H	9,01	9,16	9,00	9,09 „ .

Verseifung des Oxidodioxygeranylacetats zu Oxidodioxygeraniol.

10 g Oxidodioxygeranylacetat werden mit 90 ccm n/2-Kalilauge über Nacht stehen gelassen. Die Lösung wird mit CO_2 gesättigt und mit Dichloräthylen ausgezogen. Das Lösungsmittel wird abdestilliert; der Rückstand erstarrt sofort krystallinisch. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Äther bleibt der Schmelzpunkt konstant auf 99°.

0,1247 g gaben 0,2681 g CO_2 und 0,1110 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{20}O_4$:		Gefunden:
C	58,79	58,65 %
H	9,87	9,96 „ .

Oxydation des Oxidodioxygeraniols mit $KMnO_4$.

7,5 g Oxidodioxygeraniol wurden mit 50 g Wasser vermischt und mit einer eiskalten Lösung von 15 g $KMnO_4$ und 7,5 g Ätzkali in 1500 ccm Wasser oxydiert. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches geschah genau wie bei der Oxydation des Dioxycitronellols. Das Ansäuern der nach dem Ausäthern des unangegriffenen Neutralöles zurückbleibenden wäßrigen Lösung wurde sehr vorsichtig unter dauernder Kühlung vorgenommen; trotzdem machte sich ein starker Geruch nach Ameisensäure bemerkbar. Die organischen Säuren wurden ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet, der Äther abdestilliert, der braune, stark saure Rückstand im Vakuum auf 30° erhitzt. Das Destillat erwies sich als Ameisensäure, diese wurde in der bei der Oxydation des Dioxycitronellols angegebenen Weise nachgewiesen. Der Rückstand war ein sehr zähflüssiges braunes Öl. Er wurde sofort nach der Beendigung der Vakuumdestillation mit essigsaurem Phenylhydrazin behandelt; es bildete sich eine kleine Menge von Krystallen, die nach dem Umkrystallisieren aus Pyridin bei 166—167° schmolzen.

Oxydation des Prileschajewschen Geranioldioxyds mit $KMnO_4$.

Das Geranioldioxyd wurde durch Oxydation des Geraniols mit 2 Mol Benzopersäure nach Prileschajew[1]) dargestellt. 20 g des Stoffes wurden in 100 g Wasser verrührt und durch Zugeben von 5 Tropfen verdünnter Schwefelsäure hydratisiert. Darauf wurde mit einer eiskalten Lösung von 45 g $KMnO_4$ und 20 g KOH in 4500 ccm Wasser oxydiert. Es wurden 1 g neutrale Stoffe und 18,5 g rohe Dicarbonsäure erhalten. Das Auftreten von Ameisensäure wurde durch Quecksilberchlorid und Quecksilberoxyd nachgewiesen.

[1]) Journ. der russ. phys.-chem. Ges. **44**, 617 (1912).

Das Phenylhydrazon bildete sich sofort beim Zusammenbringen mit essigsaurem Phenylhydrazin. Es ist in der Wärme in Benzol unlöslich, in Alkohol schwer löslich. Dagegen läßt es sich aus Pyridin gut umkrystallisieren. Nach der Umkrystallisation bildet es weiße, silberglänzende Nadeln, die scharf bei 166—167° schmelzen. Die Ausbeute aus 18 g Dicarbonsäure beträgt nur etwa 0,1 g Rohprodukt.

Oxydation des Geraniols durch $KMnO_4$ mit 6 Atomen nascierendem Sauerstoff.

10 g Geraniol wurden in 100 g Wasser verrührt und das Gemisch auf 0° abgekühlt. Dazu wurde eine eiskalte Lösung von 41 g $KMnO_4$ und 20 g KOH in 400 ccm Wasser zutropfen gelassen. Nach 12 Stunden war kein Geruch nach Geraniol mehr zu bemerken. Neutrale Oxydationsprodukte wurden nicht erhalten, dagegen 8,5 g rohe Dicarbonsäure. Durch Destillation im Vakuum wurde Ameisensäure erhalten und durch die Reaktion mit Quecksilberchlorid nachgewiesen. Aus dem Rückstand ließ sich eine geringe Menge des Phenylhydrazons vom Schmp. 166—167° gewinnen.

Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.

Beiträge zur Kenntnis des Dibenzoylhydrazins und seiner Metallverbindungen.

Von

A. Benrath.

(Gemeinsam mit den Herren **P. Giesler** und **O. Gärtner**.)

(Eingegangen am 27. Dezember 1923.)

Als ich mit dem Studium der Löslichkeitsbeeinflussung salzartiger Verbindungen durch Elektrolyte beschäftigt war, habe ich die Metallverbindungen des Dibenzoylhydrazins, die ich zuerst auf Anregung von Herrn Professor Stollé[1]) dargestellt habe, mit Herrn Stollés Genehmigung einer erneuten Untersuchung unterzogen. Bekannt waren bisher die Salze des Kaliums, des Natriums, des Quecksilbers und des Bleis. Über den Grad ihrer Löslichkeit, ihrer Hydrolyse und über die Beeinflussung dieser Erscheinungen durch Elektrolyte sind die Angaben sehr spärlich.

Zunächst prüften wir die hydrolytische Spaltung des Natrium- und des Kaliumsalzes, die am leichtesten zugänglich sind. Beide fallen in glänzenden Krystallen aus, wenn man die Lösungen der Alkoholate in diejenige des Dibenzoylhydrazins hineingießt.

Die Löslichkeit des Dibenzoylhydrazins in Wasser beträgt bei 17°, wie sich als Mittel aus vier Versuchen ergab, 4,7 mg in 100 ccm. Sie kann also bei quantitativen Versuchen nicht vernachlässigt werden, weshalb immer mit Dibenzoylhydrazin gesättigtes Wasser zur Anwendung kam. Die Löslichkeit in normaler Salzsäure und in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser ist, wie mehrere Versuche ergaben, von der in reinem Wasser

[1]) Dies. Journ. [2] **70**, 263 (1904).

nicht verschieden. Bei der Analyse kann man also das Dibenzoylhydrazin durch Säuren aus seinen Salzen abscheiden. Es läßt sich ohne Gewichtsverlust bei 120° trocknen, wie aus zahlreichen, mehrere Stunden lang durchgeführten Versuchen hervorgeht. Auch erneutes Benetzen und Trocknen verändert das Gewicht nicht.

Trotz dieser großen Beständigkeit des Dibenzoylhydrazins zeigte sich bei der Analyse des Natriumsalzes ein beträchtlicher Fehlbetrag. Wurden 0,25 g Natriumsalz, das mit der größten Vorsicht aus absolutem Alkohol auskrystallisiert worden war, mit 50 ccm an Dibenzoylhydrazin gesättigtem Wasser übergossen und dann mit Kohlendioxyd behandelt, dann schieden sich bei allen Versuchen rund 2,5% Dibenzoylhydrazin weniger aus, als der Theorie entspricht. Das Salz scheint demnach durch einen Stoff verunreinigt zu sein, der schon in dem als Ausgangsmaterial dienenden Dibenzoylhydrazin enthalten sein mußte, obwohl auch dieses sehr sorgsam gereinigt worden war. Die Analyse des Natriumsalzes, in dem 8,71 und 8,80 statt 8,78% Na und 10,26, 10,21, 10,49 statt 10,68% N gefunden wurden, lassen die Möglichkeit einer solchen Verunreinigung offen.

Obwohl demnach das Natriumsalz nicht völlig rein zu sein scheint, so haben wir es doch als Ausgangsmaterial für die folgenden Versuche benutzt. Es wird durch Wasser hydrolytisch gespalten, so daß sich eine beträchtliche Menge von Dibenzoylhydrazin ausscheidet, die gewogen werden kann. Um den Grad der Hydrolyse festzustellen, lösten wir je 1 g des Salzes in wechselnden Mengen Wasser bei Zimmertemperatur auf, filtrierten das ausgeschiedene Dibenzoylhydrazin ab, trockneten es bei 110° und brachten es zur Wägung. Bei jeder Verdünnung wurden zwei Versuche angestellt.

ccm Wasser	hydrolysiert g Dibenzhydrazid	hydrolysiert %
50	0,1304	14,2
	0,1360	14,8
100	0,1311	14,3
	0,1289	14,1
150	0,1260	13,7
	0,1400	15,3

ccm Wasser	hydrolysiert g Dibenzhydrazid	hydrolysiert %
200	0,1489	16,3
	0,1250	13,6
250	0,1180	12,9
	0,1260	13,8
300	0,1600	17,4
	0,1285	14,1
350	0,1220	13,4
	0,1523	16,6
400	0,1246	13,7
	0,1335	14,5

Wenn auch wegen der Ungenauigkeit der Methode die Werte schwanken, so sieht man doch deutlich, daß der Grad der Hydrolyse von der Verdünnung unabhängig ist und im Mittel 14,5 beträgt. Diese auf den ersten Blick überraschende Erscheinung hat ihren Grund darin, daß das Dibenzoylhydrazin in Wasser fast unlöslich ist, so daß eine Komponente des Gleichgewichts einen konstanten Wert besitzt. Besteht also für die Abhängigkeit der Hydrolyse von der Konzentration die Beziehung

$$\frac{c_1 \cdot c_2}{c} = \text{const.},$$

in welcher c_1 die Konzentration des Hydrazids, c_2 die der entstehenden Natronlauge und c die Konzentration des unzersetzten Salzes bedeutet, so ist der Grad der Hydrolyse, da c_1 als konstant angesehen werden kann, nur von dem Verhältnis von c_2 zu c abhängig.

Die Richtigkeit dieser Überlegung wird durch folgenden Versuch bestätigt. Stellt man durch Schütteln einer größeren Menge des Natriumsalzes eine gesättigte Lösung her, filtriert diese von dem ausgeschiedenen Hydrazid ab und verdünnt sie mit wechselnden Mengen Wasser, das sorgsam von Kohlensäure befreit ist, dann fällt kein Dibenzoylhydrazin mehr aus.

Aus der Gleichung läßt sich auch entnehmen, daß ein Zusatz von Natriumhydroxyd die Hydrolyse stark zurückdrängen muß. Tatsächlich zeigte sich, daß 0,5 g des Natriumsalzes sich in 100 ccm einer sehr verdünnten Natronlauge voll-

ständig auflösen, ohne daß Dibenzhydrazid ausgeschieden wird. In höher konzentrierter Lauge sinkt die Löslichkeit, und ein Teil des gelben Salzes bleibt als Bodenkörper zurück. Aber nicht nur das Hydroxyd des Natriums, sondern auch seine Salze setzen die Löslichkeit des Dibenzoylhydrazinnatriums herab, und da sich diese Wirkung als beträchtlich erwies, so waren diese Systeme zur Untersuchung der dabei herrschenden Gesetze besonders geeignet.

Folgende Tabelle gibt die Löslichkeit des Dibenzoylhydrazinnatriums in 100 g Wasser in Gegenwart wechselnder Mengen von Elektrolyten, die Natrium als Kation enthalten. Die erste Kolumne verzeichnet die Äquivalentkonzentration des zugesetzten Elektrolyten, die übrigen die Löslichkeit des Dibenzoylhydrazinnatriums in Gegenwart der in der ersten Reihe angegebenen Elektrolyte.

Tabelle 1.

Äquivalentkonzentration	NaOH	NaCl	$NaNO_3$	Na_2SO_4
0,2	2,02	2,03	2,08	2,02
0,4	1,18	1,35	1,39	1,33
0,6	0,89	0,86	0,98	0,87
0,8	0,56	0,34	0,76	0,62
1,0	0,43	0,38	0,60	0,47
1,2	—	—	—	0,31
1,4	—	—	—	0,29
1,6	—	—	—	0,26
1,8	—	—	—	0,16
2,0	0,30	0,08	0,35	—
2,8	—	—	—	0,10
3,0	0,24	0,23	0,25	—

In derselben Weise wurde auch die Löslichkeit des Kaliumsalzes in Gegenwart von Elektrolyten bestimmt, deren Kation Kalium ist. Das Dibenzoylhydrazinkalium ist etwas leichter in Wasser löslich als das Natriumsalz. Von ersterem lösen sich 0,148, von letzterem 0,127 Mol im Liter Wasser, was 4,47 bzw. 3,46 g im Liter entspricht.

Tabelle 2.

Äquivalent-konzentration	KOH	KCl	KNO_3	K_2SO_4
0,2	2,66	2,32	2,80	2,56
0,4	1,55	1,40	1,88	1,58
0,6	0,93	0,99	1,36	1,07
0,8	0,57	0,81	0,74	0,73
1,0	0,47	0,61	0,68	0,48
1,2	—	—	—	0,34
2,0	0,24	0,16	0,33	—
3,0	0,13	0,10	0,09	—

Trägt man die Konzentration des zugesetzten Elektrolyten und die zugehörigen Werte für die Löslichkeit in ein rechtwinkliges Koordinatensystem ein, so erhält man logarithmische Kurven, was man daran erkennt, daß die Punkte, welche die Abhängigkeit des Logarithmus der Löslichkeit von der Konzentration des Zusatzes bezeichnen, auf Geraden liegen. Bezeichnen wir demnach die Löslichkeit mit l und die Konzentration des Zusatzes mit n, so besteht die Beziehung

$$\log l = a \cdot n + b,$$

worin a und b Konstanten sind.

Gleichbedeutend mit dieser Beziehung ist die andere:

$$\log \frac{d}{l} = Kn.$$

Die Gleichung läßt sich folgendermaßen ableiten. Nennt man die durch die Elektrolytkonzentration n hervorgerufene Löslichkeitserniedrigung x, und die Löslichkeit in reinem Wasser d, so wird die Abhängigkeit der Erniedrigung von dem Elektrolytzusatz

$$\frac{dx}{dn} = k(d - x).$$

Nach der Integration ergibt sich

$$-\ln(d - x) = Kn + C.$$

Ist $n = 0$, so bleibt auch $x = 0$. Es wird also

$$-\log d = C,$$

so daß sich

$$\log \frac{d}{d-x} = Kn$$

ergibt. Da aber $d - x = l$ ist, so wird

$$\log \frac{d}{l} = Kn, \quad \text{oder} \quad \frac{1}{n} \log \frac{d}{l} = K.$$

Die nach dieser Gleichung berechneten Werte für K des Natrium- und des Kaliumsalzes sind in den Tabellen 3 und 4 verzeichnet.

Tabelle 3. Natriumsalz.

n	NaOH	$NaNO_3$	NaCl	Na_2SO_4
0,2	1,169	1,105	1,159	1,013
0,4	1,173	0,990	1,022	0,998
0,6	0,983	0,913	1,008	0,933
0,8	0,989	0,823	0,916	0,867
1,0	0,906	0,761	0,959	0,873
2,0	0,531	0,332	0,818	—
3,0	0,387	0,361	0,392	—

Tabelle 4. Kaliumsalz.

n	KOH	KNO_3	KCl	K_2SO_4
0,2	1,142	1,016	1,424	1,210
0,4	1,150	0,943	1,010	1,129
0,6	1,136	0,861	1,091	1,035
0,8	1,118	0,976	0,927	0,984
1,0	0,978	0,878	0,865	0,969
2,0	0,635	0,659	0,723	0,993
3,0	0,512	0,565	0,550	—

Die Werte von K nehmen mit steigendem Zusatz zuerst langsam, dann rascher ab. Diese Erscheinung läßt sich ungezwungen durch die Verringerung der Aktivität der Ionen mit steigender Konzentration erklären. Bemerkenswert ist es, daß die Konstanten für äquivalente Mengen der vier untersuchten Salze gleich groß sind, was sich mit der Theorie der völligen Dissoziation am ungezwungensten erklären läßt, denn der Dissoziationsgrad der Sulfate ist beträchtlich geringer als derjenige der übrigen Salze, während die Wirkung dieselbe ist.

Über die Ausbildungsformen des Dibenzoylhydrazins.

Man kann das Dibenzoylhydrazin in Form von dünnen Fäden, feinen Nadeln und derben Prismen erhalten. Wir wollen diese drei Formen im folgenden der Reihe nach als Di_α, Di_β und Di_γ bezeichnen. Di_γ habe ich zuerst beobachtet, als ich die Kohlensäure der Luft auf eine wäßrige Lösung des Natriumsalzes einwirken ließ. Di_α bildet sich beim Umkrystallisieren des Dibenzoylhydrazins aus den üblichen Lösungsmitteln, während Di_β beim Eindampfen einer alkoholischen Lösung dieser Verbindung neben Fäden und Prismen zu beobachten ist. Die Vermutung liegt nahe, daß es sich bei diesen Formen um drei allotrope Modifikationen desselben Stoffes handelt.

E. Mohr[1]) hat einige Versuche angestellt, um einen Umwandlungspunkt ausfindig zu machen. Er glaubt Anzeichen dafür gefunden zu haben, daß sich beim Schütteln in Alkohol Di_γ in Di_α verwandelt. Dieses Ergebnis konnten wir nicht bestätigen, denn sowohl bei 20°, als auch bei 80° wurde nur eine Umwandlung von Di_α in Di_γ festgestellt. Eine direkte Zurückverwandlung der derben Krystalle von Di_γ in die Nadeln von Di_β oder die Fäden von Di_α konnte nur auf dem Umwege über die Lösung oder die Schmelze bewerkstelligt werden. Auf jeden Fall ist Di_γ die beständigste Form, und die Umwandlung ist monotrop. Damit aber bleibt die Frage offen, ob die drei Formen verschiedene Ausbildungsarten derselben Krystallform darstellen, oder ob sie verschiedene Modifikationen desselben Stoffes sind. Um das zu entscheiden, müßte man die Krystallform der Fäden feststellen, was bisher noch nicht gelungen ist. Indirekte Methoden führten nicht zum Ziel, denn der Schmelzpunkt und die Löslichkeit waren bei allen Formen dieselben.

Handelt es sich also um verschiedene Ausbildungsarten derselben Krystallform, so ist naturgemäß die derbste die beständigste, liegen dagegen verschiedene Modifikationen vor, so geht die Umwandlung monotrop von den feinfaserigen Formen zu den derben Prismen vor sich. Der umgekehrte Verlauf konnte in keinem Falle beobachtet werden.

[1]) Dies. Journ. [2] **70**, 303 (1904).

Die Metallverbindungen des Dibenzoylhydrazins.

1. Alkaliverbindungen.

Die Salze fielen gut krystallisiert aus, wenn zu einer alkoholischen Lösung des Dibenzoylhydrazins eine solche des Metallalkoholats hinzugegeben wurde. Auf diese Weise wurde nur ein Atom Wasserstoff durch Metall ersetzt.

Dibenzoylhydrazinnatrium, $C_6H_5CONaN–NHCOC_6H_5$. Biegsame, gelbliche Nadeln, beim Erhitzen dunkler werdend.

Dibenzoylhydrazinkalium, $C_6H_5COKN—NHCOC_6H_5$. Hellgelbe, glasglänzende Nädelchen, die um so heller erscheinen, je langsamer sie auskrystallisieren, werden beim Erhitzen dunkler.

Dibenzoylhydrazinlithium, $C_6H_5COLiN—NHCOC_6H_5$. Weiße, schwach gelbstichige, derbe Krystalle, beim Erhitzen gelb werdend.

Die Löslichkeit dieser drei Salze nimmt mit steigendem Atomgewicht des Metalles zu:

Li = 0,80; Na = 3,46; K = 4,47 g im Liter;

die Hydrolyse nimmt ab:

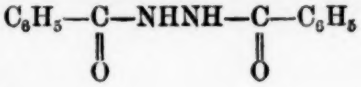
Li = 15,4 %; Na = 14,4 %; K = 13,1 %.

Dibenzoylhydrazinrubidium, $C_6H_5CORbN–NHCOC_6H_5$. Gelbliche, flache Krystalle.

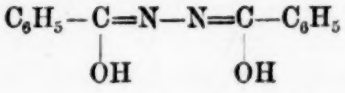
Dibenzoylhydrazincaesium, $C_6H_5COCsN–NHCOC_6H_5$. Gelbliche Krystalle.

Die alkoholischen Lösungen aller Alkalisalze sind intensiv gelb gefärbt, die Salze sind um so dunkler gelb, je rascher sie auskrystallisieren. Am intensivsten wird die Färbung, wenn die Salze aus ihren alkoholischen Lösungen durch Äther ausgefällt werden.

Diese Farbenerscheinungen deuten vielleicht darauf hin, daß die Salze in zwei isomeren Formen, einer gefärbten und einer ungefärbten, auftreten können. Die Strukturformel des Dibenzoylhydrazins, für welche eine Ketoform:



und eine Enolform:



möglich ist, läßt eine solche Isomerieerscheinung erwarten. Da das weiße Dibenzoylhydrazin zweifellos symmetrisch gebaut ist, so muß den gelben Salzen die Enolformel zugeschrieben werden.

Es ist bemerkenswert, daß auch das zweite Wasserstoffatom des Dibenzoylhydrazins durch Alkalimetalle ersetzt werden kann. Es gelang z. B., das Dibenzoylhydrazindinatrium, $C_6H_5CONaNNNaCOC_6H_5$, darzustellen.

5 g Dibenzoylhydrazin wurden mit überschüssigem staubförmigem Natrium in wasserfreiem Toluol etwa 4 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Dem Gemisch wurden einige Tropfen Alkohol als Katalysator zugesetzt. Die Reaktion ist dann zu Ende, wenn sich beim Erkalten kein schwammiges Dibenzoylhydrazin mehr ausscheidet. Das Reaktionsgemisch wird nun stark abgesaugt und so lange mit absolutem Alkohol gewaschen, bis sich kein Wasserstoff mehr entwickelt. Das nunmehr gelblich-weiße Salz wird dann im Vakuumexsiccator getrocknet.

0,1050 g gaben 0,0523 g Na_2SO_4.
0,1471 g „ 12 ccm N_2 bei 23° und 754 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{10}Na_2N_2$:		Gefunden:
Na	16,14	16,12 %
N	9,8	9,1 „ .

Da auch dieses Salz gelblich gefärbt ist, so muß ihm die Enolform zukommen.

2. Verbindungen der Erdalkalimetalle.

Dibenzoylhydrazinmagnesium, $Mg(C_{14}H_{10}O_2N_2)_2$, wurde aus äquivalenten Mengen von Magnesiumäthylat und Dibenzoylhydrazin in methylalkoholischer Lösung erhalten, aus der es beim Kochen als weißes Pulver ausfällt.

0,1200 g gaben 0,0118 g MgO und 0,1125 g $C_{14}H_{12}O_2N_2$.

$Mg(C_{14}H_{11}O_2N_2)_2$: ber.: Mg = 4,85 %; $C_{14}H_{12}O_2N_2$ = 95,15 %
$Mg(C_{14}H_{12}O_2N_2)$: „ Mg = 9,28 „ ; $C_{14}H_{12}O_2N_2$ = 90,72 „
gef.: Mg = 5,9 „ ; $C_{14}H_{12}O_2N_2$ = 93,8 „ .

Die Analysenzahlen geben keinen eindeutigen Aufschluß darüber, ob das Mono- oder das Dimagnesiumsalz vorliegt.

Dibenzoylhydrazincalcium, $Ca(C_{14}H_{11}O_2N_2)_2$, entstand als äußerst fein verteilter, schlecht filtrierbarer, weißer Nieder-

schlag, als äquivalente Mengen von Dibenzoylhydrazin und Calciumäthylat in heißer alkoholischer Lösung zusammengebracht wurden.

0,2026 g gaben 0,0224 g CaO.
0,1574 g „ 0,1468 g $C_{14}H_{12}N_2O_2$.

$Ca(C_{14}H_{11}O_2N_2)_2$: ber.: Ca = 7,74 %; $C_{14}H_{12}O_2N_2$ = 92,26 %
gef.: Ca = 7,9 „ ; $C_{14}H_{12}O_2N_2$ = 93,3 „ .

Dibenzoylhydrazinstrontium zu gewinnen gelang nicht.

Dibenzoylhydrazinbarium fiel als blaßgelber, krystalliner Niederschlag aus, als eine Auflösung von Bariumoxyd in Äthylalkohol zu einer Auflösung von Dibenzoylhydrazin in Alkohol hinzugegeben wurde. Das Salz erwies sich als alkoholhaltig.

0,1605 g gaben 0,0500 g $BaSO_4$.
0,2115 g „ 0,1330 g $C_{14}H_{12}N_2O_2$.
0,1200 g „ 0,0214 g Gewichtsverlust beim Trocknen.

$Ba(C_{14}H_{11}O_2N_2)_2 . 3C_2H_5OH$:	ber.:	Ba = 18,24 %;	gef.:	18,4 %
$C_{14}H_{12}O_2N_2$	„	Ba = 63,43 „ ;	„	63,0 „
C_2H_5OH	„	Ba = 18,33 „ ;	„	17,8 „ .

3. Verbindungen einwertiger Schwermetalle.

Dibenzoylhydrazinsilber, $C_6H_5COAgN{=}NHOCC_6H_5$, entsteht als gelbliches Pulver bei der doppelten Umsetzung des Natriumsalzes mit Silbernitrat. In Ammoniakwasser ist es löslich, und in gasförmigem Ammoniak nimmt es ein Molekül Ammoniak auf.

Dibenzoylhydrazinthallium wurde dargestellt mittels einer kalt gesättigten alkoholischen Lösung von Thallohydroxyd und Thalloalkoholat, wie man es nach Lamy[1]) bei der Einwirkung von Sauerstoff und Alkoholdampf auf metallisches Thallium erhält. Beim Vermischen dieser Lösung mit einer solchen von Dibenzoylhydrazin fiel ein gelblicher, pulveriger Niederschlag aus, der aus Dibenzoylhydrazindithallium bestand und der Binatriumverbindung entsprach.

0,2030 g gaben 0,2070 g TlJ und 0,0750 g $C_6H_{12}O_2N_2$.

$Tl_2C_{14}H_{10}O_2N_2$: ber.: Tl = 63,16 %; gef.: 62,8 %
ber.: $C_{14}H_{12}O_2N_2$ = 36,84 „ ; „ 36,9 „ .

[1]) Ann. chim. phys. [4] 3, 373 (1864).

4. Verbindungen zweiwertiger Schwermetalle.

Dibenzoylhydrazinquecksilber. Je nach den Versuchsbedingungen werden verschiedene Quecksilberverbindungen erhalten.

a) Ausfällungen aus Wasser. Gibt man zu einer wäßrigen Lösung von Dibenzoylhydrazinnatrium wenig Quecksilberchlorid, so fällt ein weißer, chlorfreier Niederschlag einer Quecksilberverbindung aus, die abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet wurde.

0,0929 g gaben 6,8 ccm N_2 bei 19° und 747 mm.
0,0615 g lieferten, über Kalk im Kohlensäurestrom destilliert, 0,0158 g Hg.

Berechnet für $Hg(C_{14}H_{10}O_2N_2)_2$:		Gefunden:
N	8,25	8,29 %
Hg	29,5	25,7 „ .

Wenn man das Salz gelinde erhitzt, zersetzt es sich plötzlich unter lebhafter Stickstoffentwicklung. Um diese Zersetzung messend zu verfolgen, gaben wir 0,5381 g des Salzes in ein kleines Kölbchen, das mit einer Hempelschen Bürette in Verbindung stand. Das Kölbchen wurde dann bis zur völligen Zersetzung der Substanz gelinde erwärmt, und der freigewordene Stickstoff über Quecksilber aufgefangen. Nach dem Abkühlen des Apparats auf Zimmertemperatur wurden 17,8 ccm N_2 bei 18° und 764 mm gemessen, die 47,3 %, also nahezu der Hälfte des gesamten Stickstoffgehaltes der Substanz entsprechen. Die zersetzte Masse wurde mit Äther ausgeschüttelt und filtriert. Nach dem Verdampfen des Äthers blieben gelbe Krystalle zurück, die an ihrem Schmelzpunkte (94—95°) als Benzil erkannt wurden. Der in Äther unlösliche Rückstand wurde mit Alkohol ausgekocht und filtriert. In dem erkaltenden Filtrat schied sich Dibenzoylhydrazin ab. Außerdem waren kleine Tröpfchen von metallischem Quecksilber wahrzunehmen. Demnach dürfte wohl folgende Gleichung den Verlauf der Zersetzung wiedergeben:

$$\begin{array}{l} C_6H_5CO-N{=}NH-COC_6H_5 \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad Hg \\ \qquad\quad | \\ C_6H_5CO-N{=}NH-COC_6H_5 \end{array} = \begin{array}{l} N_2 + Hg + C_6H_5COCOC_6H_5 \\ \quad + C_6H_5COHN-NHCOC_6H_5 \,. \end{array}$$

Gibt man umgekehrt zu einem Überschuß von Quecksilberchloridlösung Dibenzoylhydrazinnatrium, so fällt ein weißes, chlorhaltiges Salz aus, das filtriert und getrocknet wurde.

0,1248 g gaben 7 ccm N_2 bei 19° und 745 mm.

0,2161 g verbrauchten [nach Baubigny u. Chavanne[1]) behandelt] 4,8 ccm 1,1 n-Silbernitratlösung.

$C_6H_5CON{=}NHCOC_6H_5$ (Hg—Cl): ber.: N = 5,9 %; gef.: 6,2 %
„ Cl = 7,48 „ ; „ 7,87 „ .

Dieses Salz dürfte wohl mit dem von mir angegebenen Quecksilberdibenzoylhydrazidchlorid identisch sein.

b) Ausfällungen aus Alkohol. Versetzt man eine kochende, alkoholische Lösung von Dibenzoylhydrazinnatrium mit einem Überschuß von alkoholischer Quecksilberchloridlösung, so krystallisiert nach dem Erkalten ein gelbes Salz in feinen Nädelchen aus. Die Kryställchen wurden abfiltriert, mit wenig Alkohol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

0,1396 g gaben 5 ccm N_2 bei 28,5° und 765 mm.
0,1434 g „ 0,0910 g HgS.
0,1086 g verbrauchten 3,3 ccm 0,1 n-Silbernitratlösung.

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_2N_2Hg \cdot HgCl_2$:		Gefunden:
N	3,94	4,0 %
Hg	56,4	54,7 „
Cl	9,98	10,7 „ .

Das Salz ist in Alkohol leicht löslich. Mit verdünnter Salpetersäure läßt es sich glatt in Lösung bringen, ohne daß sich Dibenzoylhydrazin ausscheidet. Zur Bildung dieses Salzes ist ein Überschuß von Quecksilberchlorid unbedingt nötig. Wenn man nämlich zu einem Mol des Natriumsalzes ein Mol Quecksilberchlorid hinzugibt, so scheidet sich ein weißes, chlorfreies Salz aus. Dieses habe ich schon früher beschrieben und ihm damals die Formel eines basischen Salzes gegeben. Die Wahrscheinlichkeit, daß es sich um das Salz von der Konstitution $C_6H_5 \cdot CO \cdot N{=}N \cdot CO \cdot C_6H_5$ (Hg) handelt, ist aber nach den Erfahrungen mit den Salzen der übrigen zweiwertigen Metalle größer.

[1]) Chem.-Ztg. 35, 450 (1911).

Verbindungen des Dibenzoylhydrazins, die einwertiges Quecksilber enthalten, sind unbeständig. Sie spalten bald nach ihrer Bildung metallisches Quecksilber ab.

Dibenzoylhydrazinblei. Die Verbindungen $(C_{14}H_{11}N_2O_2)_2Pb$ und $C_{14}H_{11}O_2N_2PbOH$ habe ich früher dargestellt und beschrieben. Ein drittes Salz erhält man auf folgende Weise. Zu 2 g Dibenzoylhydrazinnatrium, die in einem Gemisch von Aceton und Wasser aufgelöst waren, wurde die äquimolare Menge Bleiacetat hinzugefügt. Es fiel ein gelber, pulveriger Niederschlag aus, der mit absolutem Alkohol ausgekocht, vom heißen Lösungsmittel abfiltriert, getrocknet und analysiert wurde.

0,1189 g gaben 6,6 ccm N_2 bei 19° und 767 mm.
0,1643 g „ 0,1177 g PbSO.

$C_6H_5 . CO . N{-}N . CO . C_6H_5$ (Pb): ber.: N = 6,31 %; gef.: 6,4 %
„ Pb = 46,5 „ ; „ 46,4 „ .

Aus dem alkoholischen Filtrat schied sich beim Abkühlen Dibenzoylhydrazin aus. Die Reaktion verläuft also im Sinne der Gleichung:

$$2\,C_6H_5 . CO . NaN{-}NH . CO . C_6H_5 + Pb(CH_3CO_2)_2 =$$
$$C_6H_5 . CO . N{-}N . CO . C_6H_5\ (Pb) + 2\,CH_3CO_2Na + C_6H_5 . CO . HN . NH . CO . C_6H_5 .$$

Dibenzoylhydrazinkupfer fiel als graugrüner Niederschlag bei der Vereinigung äquivalenter alkoholischer Lösungen aus.

0,2550 g gaben 21,3 ccm N bei 20° und 765 mm.
0,1789 g „ 0,0462 g CuO.

$C_6H_5 . CO . N{-}N . CO . C_6H_5$ (Cu): ber.: N = 9,3 %; gef.: 9,5 %
„ Cu = 21,0 „ ; „ 20,6 „ .

Dibenzoylhydrazinkobalt entsteht nach derselben Darstellungsweise wie das Kupfersalz, als scharlachrotes, feines Pulver.

0,0923 g gaben 7,8 ccm N bei 18° und 767 mm.
0,1063 g „ 0,077 g CoO.

$C_6H_5 . CO . N{-}N . CO . C_6H_5$ (Co): ber.: N = 9,5 %; gef.: 10,63 %
„ Co = 19,8 „ ; „ 19,8 „ .

Das Kobaltsalz löst sich leicht in Ammoniak mit gelbbrauner Farbe. Beim Ansäuern der Lösung fällt kein Dibenzoylhydrazin aus.

Dibenzoylhydrazinnickel. Die Auflösung von Dibenzoylnatrium in einer Mischung von Wasser und Aceton wurde mit wäßriger Nickelnitratlösung so lange versetzt, bis die alkalische Reaktion aufhörte. Das pulverförmig ausfallende Salz wurde abfiltriert, mit absolutem Alkohol ausgekocht, wieder abfiltriert und getrocknet.

0,1082 g gaben 9,2 ccm N_2 bei 22° und 762 mm.
0,1578 g „ 0,0388 g NiO.

$C_6H_5 . CO . N{-}N . CO . C_6H_5$ (Ni): ber.: N = 9,43 %; Ni = 19,7 %
gef.: N = 9,61 „ ; Ni = 18,9 „ .

Die Salze des Zinks, Cadmiums und Mangans wurden durch doppelte Umsetzung der in Alkohol gelösten Chloride mit Dibenzoylhydrazinlithium dargestellt. Dieses wurde bei der Umsetzung bevorzugt, weil das Lithiumchlorid in Alkohol leicht löslich ist. Die entstandenen Niederschläge waren sehr feinpulverig, so daß sie erst nach längerem Stehen filtrierbar wurden.

0,100 g gaben 0,0255 g ZnO.
0,1150 g „ 0,0900 g $C_{14}H_{12}O_2N_2$.

$C_6H_5 . CO . N{-}N . CO . C_6H_5$ (Zn): ber.: Zn = 21,45 %; $C_{14}H_{12}O_2N_2$ = 78,55 %
gef.: Zn = 20,5 „ ; $C_{14}H_{12}O_2N_2$ = 78,2 „.

0,1015 g gaben 9,0365 g CdO.
0,1015 g „ 0,0682 g $C_{14}H_{12}O_2N_2$.

$C_6H_5 . CO . N{-}N . CO . C_6H_5$ (Cd): ber.: Cd = 32,00 %; $C_{14}H_{12}O_2N_2$ = 68,00 %
gef.: Cd = 31,6 „ ; $C_{14}H_{12}O_2N_2$ = 67,2 „.

0,100 g gaben 0,0285 g Mn_3O_4.
0,0980 g „ 0,0775 g $C_{14}H_{12}O_2N_2$.

$C_6H_5 . CO . N{-}N . CO . C_6H_5$ (Mn): ber.: Mn = 18,78 %; $C_{14}H_{12}O_2N_2$ = 81,22 %
gef.: Mn = 20,6 „ ; $C_{14}H_{12}O_2N_2$ = 79,2 „.

Die gefundenen Werte weichen von den berechneten nicht unbedeutend ab, da es aber sehr schwierig war, die Salze auszuwaschen, so konnten keine genaueren Werte erzielt werden. Zur Feststellung, ob in dem Dibenzoylhydrazin ein oder zwei Wasserstoffatome durch Metall ersetzt sind, ist die Genauigkeit aber ausreichend.

Ob aber die Schwermetallsalze sich von der Keto- oder der Enolform ableiten, oder ob sie gar innerkomplex sind, konnte nicht entschieden werden.

Der Molekülkrystall.

Röntgenspektroskopie und Konstitution.

Von

A. Schleicher.

(Eingegangen am 29. Oktober 1923.)

Einleitung.

Die modernen Forschungen über den Aufbau des Atoms aus Kern und Elektronen und deren Anordnungen, wie auch die röntgenometrischen Untersuchungen am Krystall zeigen es als ein mit höherer oder niederer Symmetrie auszustaltendes System. Dementsprechend besitzt nicht nur das Ion, sondern auch das Molekül eine ihm eigene Symmetrie, und zwar nicht nur in der Makrostruktur als Krystall, wenn es vollständig in ihn aufgeht, sondern auch dann, wenn es, wie die Mehrzahl organischer Stoffe, als Baustein des Krystalls figuriert.

In diesem Falle besonders dürfte es auch dem Chemiker, der röntgenometrischen Untersuchungen ferner steht, nicht schwer fallen, dem Molekül eine gewisse Symmetrie zuzuschreiben, ist ihm doch der Begriff der mit optischer Aktivität verbundenen Asymmetrie am Kohlenstoffatom durchaus geläufig.

Während aber der Aufschluß der Konfiguration auf chemischem Wege nur langsam fortschreitet, eröffnet der mit Röntgenstrahlen durchleuchtete Krystall mit größerer Geschwindigkeit Einblick in die Konfiguration, bestätigt nicht nur die auf chemischem Wege erschlossenen, sondern dringt in solche ein, an welche der Chemiker noch gar nicht zu denken wagte, wie z. B. die der Cellulose durch Herzog und seine Mitarbeiter.[1])

Man kann daher heute schon die Frage aufwerfen: welche Art von Symmetrie beherrscht das Molekül, ist sie allgemeinerer

[1]) Ber. 53, 2162 (1920).

Natur als die des Krystalls oder sind dessen durch Spiegelung und 2-, 3-, 4- und 6-zählige Drehung begrenzten Symmetriemöglichkeiten auch erschöpfend für es?

Die Symmetrie.

Die Antwort auf diese Frage, so fördernd sie doch für die Forschung der Konfiguration sein dürfte, ist bisher noch nie systematisch versucht worden, und doch läßt sich zeigen, daß sie verhältnismäßig leicht anzugreifen ist.

Bekanntlich bezieht der Krystallograph die Vielheit gleichwertiger und ungleichwertiger Flächen auf ein Achsenkreuz, bestimmte, bevorzugte Richtungen, welche ihm möglichst einfache Indizes für die Flächen ergeben. Solchen ausgezeichneten Richtungen im Krystall entsprechen offenbar im Molekül die Valenzen, also die Bindungen von Atom zu Atom, und auf sie als hypothetisches Achsenkreuz müssen sich die Moleküle beziehen lassen. Aus der größeren oder geringeren Symmetrie müssen sich alsdann Schlüsse ziehen lassen, welche jene Frage in dem einen oder anderen Sinne zu entscheiden gestatten.

Zunächst soll an einigen Beispielen gezeigt werden, wie hier vorzugehen ist.

a) Das Äthan.

Die Röntgenspektroskopie hat die Verteilung der Kohlenstoffvalenzen nach den Ecken eines Tetraeders für den Diamant, also für die Bindung C—C bestätigt. Für die diesem zugehörigen aliphatischen Kohlenwasserstoffe ist sie noch nicht erbracht, doch wird man nicht fehlgehen, wenn man ihr eine ähnliche zuschreibt. Wählt man nun die Bindungen C—H des Äthans als Achsen und verlängert sie über ihren Schnittpunkt, so erhält man ein Achsenkreuz, wie es für das trigonale Krystallsystem gebräuchlich ist, nämlich drei gleichwertige, einander unter spitzem oder stumpfem — jedenfalls nicht rechtem — Winkel schneidende Geraden.[1]) — Anm.: Man könnte auch die Bindung C—C zur Achse machen und ihr drei in einer Ebene liegenden Nebenachsen zuteilen, doch ver-

[1]) Darstellung nach von Groths „Physikalischer Krystallographie", 4. Aufl., Leipzig 1905.

mag diese die Verhältnisse nicht so gut darzustellen. Wir werden uns ihrer jedoch in einem anderen Falle bedienen.

Legt man nun an ein solches Achsenkreuz die einfachsten Flächen, so erhält man ein Rhomboeder als Modell für das Äthan, welches mit seinen beiden Gruppen trigonaler Pyramiden dem $CH_3—CH_3$ durchaus gerecht wird. Es versinnbildlicht nicht nur dessen Aufbau aus zwei Methylgruppen, die Gleichwertigkeit der sechs Bindungen C—H, sondern drückt auch die als „freie Drehbarkeit" bezeichnete Unabhängigkeit der einzelnen Gruppen aus. In dieser rein formalen Darstellung besteht nämlich zwischen den einzelnen Bindungen C—H nur das Symmetrieelement der Drehspiegelung, welche jeder dieser Bindungen einer Gruppe mit jeder der anderen in Beziehung zu bringen gestattet.

Mit Hilfe dieses Äthanmodells lassen sich nun, wie Verfasser bereits gezeigt hat[1]), sämtliche gesättigten und ungesättigten Homologen des Äthans nach einem einzigen Prinzip ableiten, und dies ist das der Zwillingsbildung. Dabei wird das Äthanrhomboeder als das primäre positive erster Art {100} angesprochen.

Man erkennt auch, wie die Stabilitätsverhältnisse des sog. ungesättigten Charakters sich auf ein Weniger an Bindungen zurückführen läßt, die zum Zusammenhalt des Ganzen beitragen, und es lassen sich die physikalischen Konstanten, wie Erstarrungs- und Siedepunkt, auf die höhere oder niedere Symmetrie zurückführen. Weiterhin führt diese Darstellung am Verhalten der zum Ring geschlossenen Kohlenwasserstoffe auch zur Bestimmung des zugrunde liegenden Achsenkreuzes. Sein Achsenwinkel beträgt 60° und der den Zwilling charakterisierende Zwillingswinkel ist fast gleich dem Winkel, welchen zwei Valenzen im Kohlenstofftetraeder einschließen.

b) Substitutionsprodukte des Äthans.

Legt man an das Achsenkreuz des Äthans andere als die einfachsten Flächen an, so erhält man andere, vom primären Rhomboeder ableitbare Formen, welche die Achsen in ganz

[1]) „Formale Stereochemie", Berlin und München 1917 bei R. Oldenbourg; vgl. Chem.-Ztg. 1918, Nr. 142.

anderen Verhältnissen schneiden und somit auch anderen Verbindungen, Substitutionsprodukten des Äthans, entsprechen. So entsteht das in enantiomorphen Formen auftretende Trapezoeder dritter Art (*pqr*) der Weinsäure, an welcher gezeigt werden kann, daß optisch aktive Formen auch als Rechts- und Linksformen am Modell unterscheidbar sind. Racemate erscheinen als Kombinationen beider in Form des Skalenoeders mit jedoch nur scheinbar höherer Symmetrie, während die Mesoform durch ein ebensolches mit gleicher, aber wahrer Symmetrie darstellbar ist.

Tritt die Trapezoederfläche als Zwillingsfläche auf, so verbindet die Gruppe X—C—Y die beiden Endgruppen. X und Y sind irgendwelche Substituenten des Wasserstoffs. Je nach ihrer Lage als rechte oder linke Fläche (*pqr*) repräsentiert sie entweder X—C—Y oder Y—C—X und bestimmt je nach ihrem Vorkommen den Drehungssinn des ganzen Moleküls. Dies ist namentlich an den Zuckern erkannt worden, und da diesen letzten Endes auch der Baustein der Cellulose angehört, ist es möglich, diese als einen den Krystallgesetzen folgenden Vielling der Konfiguration aufzufassen.

c) Graphit und Benzol.

Auch am Beispiel der röntgenometrisch bestimmten Struktur des Graphits und der ihr ähnlichen des Benzols läßt sich die Brauchbarkeit der Anschauung zeigen. Dem Graphitkohlenstoff mit seinen drei, in einer Ebene liegenden Valenzen und der dazu senkrechten vierten muß ein ebenso orientiertes Achsenkreuz zugrunde gelegt werden. Die einfachste Flächenform, welche dem Rhomboeder erster Art entspricht, ist das hexagonale Prisma $\{10\bar{1}0\}$, und dieses ist denn auch das Modell des Benzols. Es läßt sich jedoch zeigen, daß es sich hier um eine Pseudoform handelt. Das Benzol ist nämlich nicht eine einzelne Form, sondern, als Triacetylen, ein Konstitutionsvielling, der einen höheren Symmetriegrad vortäuscht, als er in Wirklichkeit besitzt. Das lehrt sein Verhalten bei der Substitution, welche zu den drei isomeren Substitutionsprodukten führt, entsprechend der Dreizahl von Acetylenmolekülen, aus denen es zusammengesetzt ist.

Ein einfacher Kohlenwasserstoff mit graphitischer Valenz-

verteilung ist nicht bekannt, wie diese überhaupt nur in der Bindung C—C stabil zu sein scheint. So führt die erschöpfende Phenylierung von Äthan zum unbeständigen Triphenylmethyl, in welchem sich wohl unter dem Einfluß graphitisch orientierter Benzolkohlenstoffatome auch das des Methyls ebenso orientiert.

Diese Erscheinungen, wie auch die Produkte, welche durch erschöpfende Äthylierung von Benzol nach Friedel-Crafts auftreten, finden ihre Erklärung, wenn man alle diese Kohlenwasserstoffe als Zwillinge des Äthans auffaßt.[1])

d) Der ein- und mehrkernige anorganische Komplex.

Der koordinativ gesättigte Komplex hat nach A. Werner und P. Scherrer oktaedrische Anordnung der sechs an das Zentralatom gebundenen Atome oder Atomgruppen und besitzt somit ein kubisches Achsenkreuz. Die einfachste Fläche ist die des Würfels {100}, und somit ist dieser auch das Modell für solche Komplexe. Der Symmetriegrad ist ein recht hoher, und zwar im Falle vollkommener Gleichheit der Komponenten, wie beim $PtCl_6''$, $Fe(CN)_6''''$ oder $Co(NH_3)_6^{\cdot\cdot\cdot}$ u. a. m. einer der höchsten des kubischen Systems. Baut man nach Werner durch andersartigen Ersatz oder durch Zusammenfassen je zweier benachbarter Gruppen asymmetrisch ab, so gelangt man zu Formen, welche nach außen unverändert den Würfel zeigen, aber Träger optisch aktiver Verbindungen sind, wie das $Coen_3^{\cdot\cdot\cdot}$ oder $Cr(C_2O_4)_3'''$ also keine Symmetrieebene mehr besitzen.[2])

Die einkernigen Komplexe vermögen vermittelst sog. Brückenbindungen durch die Gruppen: NH_2, OH, O, O_2, NO_2 u. a. in zwei- und mehrkernige überzugehen, wobei entweder ein, zwei oder drei der bezeichneten Gruppen je zwei benachbarten Zentralatomen gemeinsam koordiniert sind. Die Kombination je zweier solcher Kerne erfolgt entweder durch eine Oktaederecke, -kante oder -fläche. Dem entspricht symmetrietheoretisch eine Verzwillingung nach der Würfel-, Rhombendodekaeder- und Oktaederfläche.

Mit den angezogenen Beispielen ist nun die Fülle chemischer Molekülarten nicht erschöpft.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **105**, 350 (1923).
[2]) Z. f. anorgan. Chem. **81**, 97 (1913).

Soweit die Konstitutionsforschung oder die Röntgenstrahlen Aufschluß über die Anordnung der Atome geben, läßt sich eine Krystallform für ein Molekül finden. Die einfache, polare Bindung von Alkali und Halogen in den Alkalihalogeniden, wie auch beim ZnS, wird zu einem Einflächner niederster Symmetrie, die des CaF_2 und des analogen $(PtCl_6)K_2$ zu einem Zweiflächner, die des CO_3', des ClO_3', des BrO_3' zu einem Dreiflächner, die des MoO_4'' im Ag_2MoO_4 zu einem Tetraeder führen usf. Man sieht gleichzeitig, z. B. am K_2PtCl_6, daß für viele Moleküle nicht nur eine Form ausreicht, sondern je nach Wahl der Valenzen zwei und auch mehr in Betracht kommen.

Die bisher angeführten Beispiele zeigen in keinem Falle ein Überschreiten der Symmetrieverhältnisse am Krystall. Symmetrieebene und -achsen sowie deren Kombination, die Drehspiegelung, sind vorhanden, und da auch im $PtCl_4'$-Komplex durch R. G. Dickinson[1]) eine tetragonale Symmetrie aufgedeckt wurde, so fehlt zur Vollständigkeit nur noch die hexagonale.

Dagegen ist die Mannigfaltigkeit im Molekül eine weit größere. Hierher gehören vor allem die Verbindungen mit fünf gleichen Komponenten, wie PCl_5, AsF_5, SbF_5, WCl_5, $MoCl_5$, VF_5 und andere mehr, desgleichen die wenigen Komplexe mit der Koordinationszahl 5.[2]) Ihre Konstitution ist unerforscht, aber auch die Gleichwertigkeit der fünf Valenzen zweifelhaft. Vielleicht darf man in Analogie mit dem Stickstoff auf Ungleichwertigkeit und räumliche Verteilung schließen, obgleich bei ihm ähnliche Fünferkomplexe nicht beständig zu sein scheinen.

Weit größer dagegen ist die Vielheit gleicher Komponenten oberhalb 6, so bei den Ammoniakaten und Hydraten. Hier scheint jede Zahl möglich, soweit der Wirkungsbereich der Valenzen geht, aber hier harrt noch Vieles des Aufschlusses. Das Bemühen der Chemiker geht dahin, Formen der Krystalle zu verwenden, und so ließe sich denn auch für die Achterkomplexe das Oktaeder hier rechtfertigen. Für die Wassermoleküle der Alaune verwendet P. Niggli[3]) in Anlehnung an Werner Doppelmoleküle, doch ist im Rahmen dieser Be-

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 2404 (1922).
[2]) Dies. Journ. [2] **105**, 31 (1922).
[3]) Physik. Zeitschr. **19**, 225 (1918).

trachtung das Rhombendodekaeder zulässig. In vielen Fällen wird man gleiche Komponenten auf Anion und Kation verteilen können.

Die Rationalität.

So liegt der Gedanke nahe, den Molekülen keine höhere Symmetrie zuzuschreiben als den Krystallen selbst. Er richtet aber eine Forderung von fundamentaler Bedeutung auf, nämlich die der Rationalität der Achsenabschnitte, d. h. der Valenzkräfte, mit der ein zentrales Atom verschiedenartige andere zu binden vermag. Ihre direkte Messung ist noch unmöglich; vielleicht lassen sich indirekte Schlüsse auf sie ziehen. Doch gibt die Kombination jenes Gesetzes mit der Zahl möglicher Symmetrieachsen, welche andere als 2-, 3-, 4- und 6-zählige ausschließt, eine Handhabe zu seiner Bestätigung, so daß von diesem Gesichtspunkte aus die Erforschung jener oben erwähnten Fünferkomplexe von Bedeutung wird. Vielleicht besitzen wir schon im Begriff der gequantelten Elektronenbahnen eine erste Andeutung für dasselbe.

Der Molekülkrystall.

Wenn somit die Beherrschung des Moleküls durch die Krystallgesetze noch nicht erwiesen ist, so eröffnet doch der Begriff des Molekülkrystalls eine neue Möglichkeit seiner Beschreibung. Die auf die Valenzen als Achsen bezogenen Formen sind ein Ausdruck für den Energieinhalt, wenn auch zunächst nur rein qualitativ. Sie ersetzen das, was man bisher als Konfiguration bezeichnete. Indem er in seiner abstrakten Form vom Atom und seiner Dimension absieht, läßt sich der Molekülkrystall der Molekülmasse, dem Molekulargewicht, an die Seite stellen. Beide sind wie Masse und Energie untrennbar verknüpft, beleuchten jedoch ein jedes eine besondere Seite des Moleküls. Man wird also vergebens im Molekülkrystall Aussagen über die Masse suchen, ebenso wie man bisher im äußerlich abgeschlossenen Molekül vergebens nach seinen Kräften geforscht hat. Nur ein nach außen, wie im Krystall, unbegrenztes System wird hier Fortschritte bringen.

Aachen, 16. November 1923.

Über Chinolinfarbstoffe.

Von

Erich Rosenhauer.

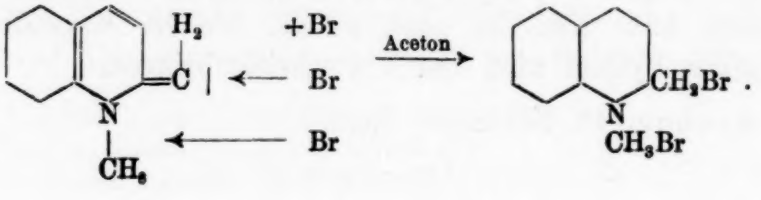
I. (vorläufige) Mitteilung.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 4. Januar 1924.)

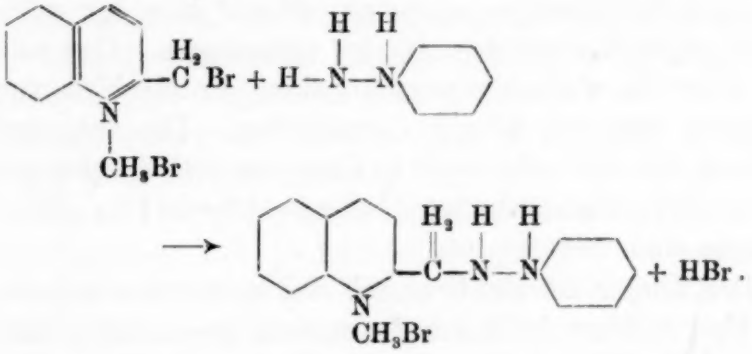
Es war zu erwarten, daß die Einführung von Halogen in die α-Methylgruppe des Chinaldins zu sehr reaktionsfähigen Körpern führen würde. Diese Halogenisierung gelang auch überraschend glatt durch Bromierung der gelben Chinaldinisobase in ätherischer oder Benzollösung. Die entstehenden Bromierungsprodukte erwiesen sich tatsächlich als ungemein reaktionsfähig; von den damit ausgeführten Farbstoffsynthesen sollen im folgenden nur einige charakteristische beschrieben werden.

Zur Durchführung der Halogenisierung erwies sich das Brom am geeignetsten (mit Chlor wurden bis jetzt nur harzige Produkte erhalten, Jod ergab zwar gut krystallisierende Körper, die aber wegen der im allgemeinen geringeren Reaktionsfähigkeit einstweilen zurückgestellt wurden). Wir erzielten zunächst ein intensiv gelb gefärbtes krystallinisches Produkt, das drei Bromatome auf einen Chinaldinkomplex enthält und aus später angeführten Gründen als Perbromid anzusehen ist. Die Überführung dieses Körpers in eine beständigere hellgelbe Verbindung, die nach der Analyse nur noch zwei Bromatome enthält, gelang überraschend leicht durch Einwirkung von Aceton (unter Bildung von Bromaceton). Man kann sich also die Bromierung folgendermaßen vorstellen:



Es ist allerdings nicht ausgeschlossen, daß verwickeltere Verhältnisse vorliegen.

Die Ansicht, daß das ursprüngliche Bromierungsprodukt tatsächlich ein Perbromid darstellt, wird gestützt durch die Identität der aus diesem Körper mit Phenylhydrazin erhaltenen Farbstoffe mit denen, die das Dibromprodukt mit Phenylhydrazin usw. liefert. Die ausschließliche Bromierung in der α-Methylgruppe geht aus der Bildung von N-Methyl-α-chinolon bei der Oxydation einer im folgenden noch zu beschreibenden, aus dem Dibromkörper gewonnenen Farbbase, des 1-Methyl-2-[benzolazomethylen]-1,2-dihydrochinolins, mit neutraler $KMnO_4$-Lösung hervor. Es wurde nun zunächst durch Einwirkung der Bromierungsprodukte auf Phenylhydrazin ein orangeroter Farbstoff dargestellt:



Dieses Strukturbild vermag den starken Farbstoffcharakter nicht zu erklären.

Gibt man zu der orangeroten alkoholischen Lösung des Farbstoffbromids Alkali oder Ammoniak, so tritt Farbenumschlag nach Intensivrot ein und man erhält einen halogenfreien, wohlkrystallisierten Farbstoff (Schmp. 140—141°).

Zur Klärung der Konstitutionsfrage trug wesentlich bei die Identität des entsprechenden N-Äthylfarbsalzes bzw. der N-Äthylfarbbase mit den Körpern, die nach der Zersetzung des von Kaufmann und La Valette[1]) aus Chinaldinjodäthylat und Nitrosodimethylanilin dargestellten blauen Farbstoffes durch Kondensation mit Phenylhydrazin usw. gewonnen wurden.

---

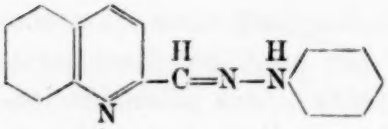
[1]) Ber. 45, 1736 (1912).

Das auf diese Weise (nach Kaufmann) entstandene Jodäthylat des Chinaldinaldehydphenylhydrazons spaltete nämlich überraschenderweise mit Ammoniak die gleiche rote Farbbase ab, wie der synthetisch aus dem bromierten Äthyl-1-methylen-2-dihydrochinolin und Phenylhydrazin erhaltene Körper.

Ebenso bedeutsam für die Konstitution erwies sich ein Farbstoff, der aus der gelben Chinaldinisobase und Phenyldiazoniumchlorid synthetisiert wurde. Die Kupplung ließ sich glatt durch Schütteln der gelben ätherischen Lösung der Isobase mit der wäßrigen Diazoniumlösung durchführen, es entstand sofort in großer Reinheit und sehr guter Ausbeute das salzsaure Salz des Azofarbstoffs. Im Gegensatz zu der Kupplung in alkalischer Lösung, die W. König[1]) beschreibt und bei der unter Entalkylierung des Chinolinstickstoffs Farbstoffe mehr vom Hydrazontyp entstehen, scheint hier der echte Azokörper, ohne Verlust des Alkyls, vorzuliegen. Das salzsaure Salz zeigt im Zersetzungspunkt einen Unterschied von 40° gegenüber dem von König dargestellten. Die entsprechende Farbbase läßt sich sehr leicht in Form von rötlich schimmernden grünen Krystallen erhalten (Schmp. 140—141°). Die Farblösungen sind intensiv rot.

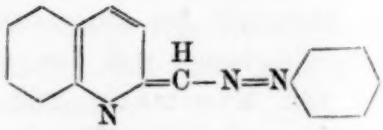
Der Körper ist identisch mit der eingangs erwähnten, aus dem Farbstoffbromid durch Ammoniak gewonnenen Farbbase. Es handelt sich bei dem eben beschriebenen Azofarbstoff um die ersten orientierenden Versuche; eine ausführliche Abhandlung wird in Kürze folgen.

Man kann, gestützt auf all diese Tatsachen, für die aus der bromierten Isobase dargestellten Farbstoffe, wie für den identischen Kaufmannschen Körper folgende Formeln aufstellen, die der Farbigkeit genügend Rechnung tragen:



(C_2H_5J) I.

oder

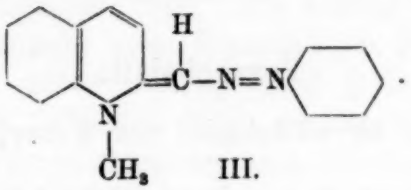


(C_2H_5HJ) II.

[1]) Ber. 56, 1543 (1923).

Welche von den beiden Formeln vorzuziehen ist, müssen weitere Untersuchungen zeigen; die Bildung eines Bromadditionsproduktes des Farbsalzes wie die Einwirkung von Jodalkyl auf die halogenwasserstofffreie Base sprechen mehr für II.

Abspaltung von BrH führt bei I. wie bei II. zum gleichen Körper III:

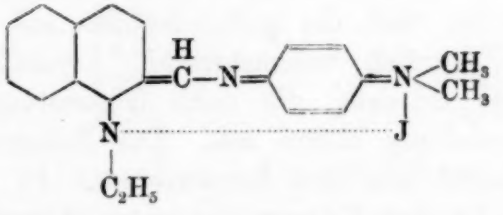


III.

Weitere Kondensationen des bromierten Methyl-1-methylen-2-dihydrochinolins mit p-Bromphenylhydrazin und p-Nitrophenylhydrazin führen zu ganz analogen Körpern. Von den Farbbasen zeigte die p-Nitrophenylsubstituierte in ammoniakalischer oder Pyridinlösung Farbenumschlag nach Blau. Eine Erklärung hierfür steht noch aus.

Ebenso gelang die Kondensation mit Anilin, α-Naphtylamin und p-Aminodimethylanilin.

Anilin und α-Naphtylamin lieferten schwach gelbliche Kondensationskörper; mit p-Aminodimethylanilin und dem Jodadditionsprodukt der gelben N-Äthylisobase entstand ein blauer Farbstoff, der in allen wesentlichen Eigenschaften, auch im Spektrum, mit dem schon erwähnten von Kaufmann und La Valette[1]) synthetisierten übereinstimmte. Man könnte hier an folgende Formel denken:



Jedenfalls existiert noch eine rote krystallinische — noch nicht näher untersuchte — Form, die bei der Kondensation von Chinaldinjodalkylat und p-Nitrosodimethyanilin in Eisessiglösung entsteht und mit Pyridin oder Ammoniak in den blauen

[1]) Ber. 45, 1736 (1912).

Farbstoff übergeht. Auch hierüber ist eine größere Arbeit im Gange.

Herrn Geh.-Rat Prof. Dr. O. Fischer, in dessen Institut vorliegende Arbeit ausgeführt wurde, gestatte ich mir für die Überlassung kostbaren Ausgangsmaterials ergebenst zu danken.

Versuchsteil.

(Mitbearbeitet von **Alfred Schmidt** und **Werner Schleifenbaum**.)

Bromierung der gelben Chinaldinisobase.

Zu einer Lösung von 10 g Chinaldinjodmethylat in wenig Wasser wurde tropfenweise etwa 20 prozent. Kalilauge gegeben und die entstehende gelbe Isobase mit viel Äther aufgenommen. Der ätherische Auszug wurde mit einer Lösung von Brom in Äther im Überschuß versetzt. Es schied sich nach kurzer Zeit ein orangegelber krystallinischer Körper ab, der auch nach dem Auswaschen mit Äther noch nach Brom roch und sich als Tribromadditionsprodukt erwies. Die Bromierung scheint über einige Zwischenprodukte zu führen, die noch nicht näher untersucht wurden. Bei allmählichem Bromzusatz bildet sich zuerst ein tiefroter Körper, der in eine hellgelbe Verbindung übergeht. Zuletzt, bei einem Überschuß von Brom, entsteht das orangegelbe Perbromid.

Man kann den Äther durch Benzol oder ähnliche indifferente Lösungsmittel ersetzen. Schwefelkohlenstoff kommt nicht in Betracht, weil die gelbe Isobase auf diesen unter Bildung einer grünlich schimmernden krystallisierten Additionsverbindung einwirkt, die noch Gegenstand einer besonderen Untersuchung bilden soll. Die Halogenbestimmung ergab den Eintritt von drei Bromatomen. In den meisten Lösungsmitteln ist der Körper nur unter Zersetzung löslich, aus Eisessig läßt er sich umkrystallisieren. Er spaltet ständig leicht Brom ab. Aus Eisessig schöne gelbe Krystalle vom Zersetzungsp. 152°. Ausbeute fast quantitativ.

7,31 mg gaben 10,28 mg AgBr.

Berechnet für $C_{11}H_{11}NBr_3$:		Gefunden:
Br	60,42	59,84 %.

Darstellung des Dibromkörpers.

In kaltem Aceton aufgeschlämmtes Tribromadditionsprodukt löst sich rasch unter Erwärmen. Die dunkle Lösung scheidet nach kurzer Zeit unter Aufschäumen einen hellgelben krystallisierten Körper ab, zugleich tritt der beißende Geruch nach Bromaceton auf. Aus heißem Eisessig schwach gelb gefärbte Prismen vom Zersetzungsp. 205°. Löslich in Wasser, Alkohol unter Bildung einer geringen Menge eines blauen Farbstoffes. Alkalien fällen eine gelbe Base löslich in Äther. Die Halogenbestimmung nach Carius ergab das Vorhandensein von zwei Bromatomen auf ein Chinaldinmolekül.

0,1092 g gaben 0,1291 g AgBr.

Berechnet für $C_{11}H_{11}NBr_2$:		Gefunden:
Br	50,40	50,31 %.

Kondensation der Bromadditionsprodukte mit Phenylhydrazin.

Es wurden sowohl das Tribrom- wie das Dibromadditionsprodukt mit Phenylhydrazin im Überschuß auf dem Wasserbade einige Minuten erwärmt. Aus Alkohol prächtige violette Nadeln vom Zersetzungsp. 250°. Löslich in heißem Alkohol, Aceton mit intensiv orangeroter Farbe, etwas heller in Eisessig. In Wasser ziemlich schwer löslich.

9,721 mg gaben 21,062 mg CO_2 und 4,549 mg H_2O.
5,627 mg „ 0,637 ccm N bei 17° und 742 mm.
4,325 mg „ 2,41 mg AgBr.

Berechnet für $C_{17}H_{16}N_3Br$:		Gefunden:
C	59,65	59,09 %
H	4,68	5,20 „
N	12,28	12,58 „
Br	23,39	23,71 „ .

Darstellung der Farbbase.

Das Farbstoffbromid wird in heißem Aceton gelöst und Natronlauge im Überschuß dazu gegeben. Es tritt Umschlag nach tiefrot ein; nach dem Abdunsten des Acetons hinterbleiben dunkelrote, metallisch grün schimmernde Krystallnadeln vom Schmp. 140—141°. Bilden mit Säuren wieder orangerote Farbstoffe zurück. Löslich in Äther, Benzol, Alkohol mit intensiv roter Farbe, fast unlöslich in Wasser.

5,131 mg gaben 0,737 ccm N bei 15° und 740 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{15}N_3$:		Gefunden:
N	16,09	15,84 %.

Kondensation mit p-Bromphenylhydrazin.

Die Versuchsbedingungen sind dieselben wie beim Phenylhydrazin. Aus Alkohol rote Nadeln vom Zersetzungsp. 259°.

6,629 mg gaben 0,598 ccm N bei 19° und 740 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{15}N_3Br_2$:		Gefunden:
N	9,97	9,89 %.

Darstellung der Farbbase.

Die Lösung des Farbsalzes in Alkohol wurde mit Ammoniak im Überschuß versetzt und etwas eingedampft: rote Nadeln, die langsam sintern und unscharf bei 162° schmelzen.

3,1 mg gaben 0,3394 ccm N bei 19° und 740 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{14}N_3Br$:		Gefunden:
N	12,35	12,46 %.

Kondensation mit p-Nitrophenylhydrazin.

Berechnete Mengen des Dibromkörpers und p-Nitrophenylhydrazin wurden im Schwefelsäurebad erhitzt, bis unter Aufschäumen Reaktion eintrat. Aus Alkohol rote Nadeln vom Zersetzungsp. 248°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, Aceton, schwer löslich in Wasser. In Pyridin mit blauer Farbe löslich.

3 mg gaben 0,392 ccm N bei 22° und 725 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{15}N_4BrO_2$:		Gefunden:
N	14,47	14,42 %.

Darstellung der Farbbase.

Aus der heißen alkoholischen Lösung des Farbstoffbromids durch Versetzen mit überschüssigem Ammoniak: prächtige, blaugrüne Nadeln vom Zersetzungsp. 186°.

Löslich mit tiefroter Farbe in Alkohol, Aceton, Äther; mit intensiv blauer in Pyridin. Die roten Lösungen schlagen sofort in Blau um bei Zusatz von Ammoniak oder Alkali; längeres Erhitzen der roten alkoholischen Lösung bewirkt das Gleiche.

2,3 mg gaben 3,773 ccm N bei 22° und 725 mm.

Berechnet für $C_{17}H_{14}N_4O_2$:		Gefunden:
N	18,3	18,11 %.

Kondensation der bromierten N-Methylchinaldinisobase und der entsprechenden N-Äthyljodadditionsverbindung mit p-Aminodimethylanilin.

Die Dibromverbindung wurde mit einer ätherischen Lösung von überschüssigem p-Aminodimethylanilin versetzt. Nach dem Abdampfen des Äthers blieb ein blauer Farbstoff zurück. Aus wenig Methylalkohol dunkelgrüne, metallisch glänzende Prismen vom Zersetzungsp. 198°. Leicht löslich in Pyridin mit tiefblauer, in Alkohol und Aceton mit violettblauer Farbe. Die wäßrige Lösung ist rotstichiger. Durch verdünnte Salzsäure tritt unter Entfärbung Zersetzung ein. Im Spektrum wird gelb durch den Farbstoff ausgelöscht; das Absorptionsspektrum wurde mit dem des Kaufmannschen Farbstoffes verglichen, der aus Chinaldinjodäthylat und p-Nitrosodimethylanilin unter Zusatz von Piperidin dargestellt wurde und in seinen wesentlichen Eigenschaften völlig identisch mit dem von uns synthetisierten erscheint.

Wir stellten zum besseren Vergleich noch das entsprechende Farbstoffäthyljodid her. Es zeigte völlige Identität auch im Zersetzungspunkt mit dem Kaufmannschen Körper.

Die beiden Farbstoffe wurden mit verdünnter Salzsäure zersetzt und die Zersetzungsprodukte mit Phenylhydrazin kondensiert. Aus den entstehenden orangeroten Körpern erhielt man durch BH- und JH-Abspaltung in prächtigen grünen Nadeln krystallisierende, in Lösung rote Farbstoffe, völlig identisch mit den aus den Bromadditionsprodukten (der gelben N-Methyl- und N-Äthylchinaldinisobase) und Phenylhydrazin durch Abspaltung von BrH gewonnenen Farbbasen.

Im folgenden soll noch eine kurze Skizze der vorbereitenden Arbeiten gegeben werden, die zum Zweck die Übertragung der im vorhergehenden beschriebenen Hauptversuche auf die gelben Isobasen des Lepidins und α-Picolins hatten.

Es wurde genau so wie beim Chinaldin verfahren. Man erhielt beim Lepidin ein gelbes krystallinisches Tribromadditionsprodukt und daraus mit Aceton einen hellgelben Dibromkörper vom Zersetzungsp. 218°.

Durch Kondensation dieser beiden Körper mit Phenylhydrazin entstand ein in roten Nadeln krystallisierender Farb-

stoff vom Zersp. 259°. Mit Ammoniak oder Alkalien fällt aus der wäßrigen Suspension dieses Farbstoffes ein dunkelgrüner, krystalliner Körper, der in der wäßrigen ammoniakalischen Lösung blau erscheint, in Äther, Benzol, Alkohol, Aceton mit weinroter Farbe löslich ist.

Beim α-Picolin ergab die Bromierung intensiv gelb gefärbte Krystalle vom Zersetzungsp. 105°.

Mit Phenylhydrazin entsteht ein gelber Farbstoff; aus Alkohol breite, hellgelbe Prismen vom Zersetzungsp. 181°.

Versetzt man die gelbe wäßrige Lösung des Farbstoffes mit Ammoniak und schüttelt mit Äther aus, so geht ein hellroter Körper in Lösung, der beim Abdunsten sich in Form von orangefarbenen Nadeln ausscheidet.